

Année 1965

N° d'ordre : 195

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Pierre LENFANT

Ingénieur E.P.C.I.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du catalyseur nickel-bore

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 mai 1965 devant la Commission d'examen

M. M. Prettre, Président

MM. C. Eyraud, B. Imelik, Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Pierre LENFANT

Ingénieur E.P.C.I.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du catalyseur nickel-bore

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté



Soutenues le 14 mai 1965 devant la Commission d'examen

M. M. Prettre, *Président*

MM. C. Eyraud, B. Imelik, *Examineurs*

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESEURS

MM. MESNARD, BOIDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON ...	Minéralogie	MM. LOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PRETTE	Chimie industrielle	PERES	Physiologie
COURTY	Chimie physique	MESNARD	Electronique
KUHNER	Botanique	GRANDMONTAGNE ..	Physique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	BOUITILLIER	Minéralogie
PARIS	Chimie minérale	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
AUMERAS	Chimie générale II	DREUX	Chimie organique
COLONGE	Chimie organique	TEICHNER	Chimie industrielle
JANIN	Physique générale	PAVANS de	
FLANDRIN	Géologie appliquée	CECCATTY	Zoologie
BERNARD	Physique industrielle	MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Jean	Astronomie	DUFAY Maurice ..	Physique de l'atmosphère
NIGON	Zoologie expérimentale	LUBET	Physiologie
GAUTHIER Henri ..	Géologie générale	PHILBERT	Physique nucléaire
WAUTIER	Zoologie	COHEN-ADAD	Chimie
CHOPIN	Chimie biologique	DAVID Louis	Géologie générale
CUEILLERON	Chimie	CHANEL	Psychophysiologie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
EYRAUD Charles ...	Chimie physique appliquée	DEPRAZ	Physique nucléaire
SARAZIN	Physique nucléaire	GAUTHIER Jean ..	Chimie
		GAUME	Physique expérimentale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. FERON	Mathématiques	Mlle MAITROT	Physique
LAFORGUE	Physique	GEVIN	Géologie générale
LEGAY	Zoologie expérimentale	PONASSE	Mathématiques
	S.P.C.N.	d'INCAN	Physique
UZAN	Physique S.P.C.N.	LEFEBVRE	Mathématiques
CHENEVOY	Géologie appliquée	PERNET	Mathématiques
GINET	Zoologie	CHERY	Physique
ASCH	Physique	BERGEON	Physique C.S.U.
MICHEL Pierre ...	Minéralogie	Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
DUCET	Biologie végétale		

MAITRES DE CONFERENCES

Mme ERICSON	Physique générale	TOUSSET	Chimie propédeutique
MM. MARTEL	Mécanique	FEUVRAIS Louis ..	Physique Electricité
MATHIEU	Mécanique des fluides	PICARD Claude ..	Mathématiques
ERBEIA	Physique	SCHMITT Roger ...	Physique M.P.C.
DESCOTES	Chimie organique	LAURENT	Chimie organique
PICARD Philippe ..	Mathématiques	ROT	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
DEMARCO	Géologie générale	Mlle CALAIS	Mathématiques C. S. U.
MICHEL Georges ..	Biochimie	GUSAKOW	Physique
LEBRETON	Biologie végétale	Mlle THOMAS	Chimie minérale
DAVID Jean	Biologie animale		

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON Chimie

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

A M. le Professeur PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant

A MA MERE

Avant-propos

Ce travail a été effectué dans les laboratoires d'Electrochimie du Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Electricité (*), sous la direction scientifique de M. le Professeur PRETTE. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre vive gratitude pour les encouragements qu'il nous a prodigués au cours de nos recherches et les discussions fructueuses sur l'interprétation de nos résultats.

Nous remercions la Direction du Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Electricité de nous avoir permis d'entreprendre ce travail.

Que M. AUCLAIR, Directeur des Laboratoires d'Electrochimie, trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance. La confiance dont il nous a honoré et sa compréhension des problèmes de la recherche nous ont permis de mener à bien cette étude dans le cadre de nos activités d'Ingénieur. Le climat empreint de sympathie et de confiance, dont M. THONNART a su nous entourer, a été pour nous d'un grand soutien.

Je remercie le personnel des laboratoires de R.X., de microscopie électronique et de chimie, des clichés, examens et analyses qu'ils ont effectués pour nous.

Il nous est particulièrement agréable de souligner tout ce que nous devons à MM. KERVELLA, JOINER et TCHORELOFF dont nous avons partagé la vie au laboratoire. Nous ne saurions oublier l'aide constante et efficace qu'ils nous ont apportée dans la réalisation de manipulations délicates.

Enfin, nous remercions MM. les Professeurs M. PRETTE et C. EYRAUD, M. B. IMELIK, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui ont bien voulu faire partie de notre jury.

(*) Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Electricité, Route de Nozay, Marcoussis (Seine-et-Oise).

Introduction

Au cours de ses travaux sur les hydrures de bore, SCHLESINGER (1) a observé que les hydroborures alcalins réduisent les solutions de sels de nickel en donnant un précipité noir, très divisé. Ainsi que l'ont montré les premiers PAUL et Coll. (2), ce matériau présente une activité catalytique intéressante dans les réactions d'hydrogénation. L'analyse chimique du précipité (3) donnant un atome de bore pour deux atomes de nickel, SCHLESINGER concluait à la présence d'un borure de nickel Ni_2B . C'est cette hypothèse qui a influé sur la dénomination du catalyseur appelé dans la littérature catalyseur « borure de nickel » (nickel boride catalyst). Or, la phase borure de nickel Ni_2B n'avait jamais été identifiée dans ces catalyseurs, et ne peut l'être tant qu'ils n'ont pas subi de traitements thermiques convenables (4). Dans ces conditions, la dénomination catalyseur « borure de nickel » ne nous paraît pas justifiée et nous lui avons préféré celle de catalyseur « nickel-bore ».

Les travaux effectués jusqu'à présent sur ce catalyseur ont surtout concerné son activité catalytique. PAUL, BUISSON et JOSEPH (2, 5) ont comparé l'activité du catalyseur nickel-bore à celle du nickel de Raney dans l'hydrogénation du safrole, du furfural et du benzonitrile.

Si le catalyseur est préparé à partir de sulfate ou de chlorure de nickel, l'activité est légèrement inférieure à celle du nickel de Raney. Les activités sont comparables si la préparation s'effectue

à partir d'acétate de nickel. Leur baisse d'activité apparaît bien moins rapide, en cours d'emploi, que dans le cas du nickel de Raney.

ADASKIN et LEBEDEV (6, 7) ont étudié l'hydrogénation du glucose en présence de catalyseur nickel-bore déposé sur charbon actif.

ADLER et MARTON (8) ont utilisé le catalyseur pour hydrogéner la lignine en solution dans l'alcool.

Plus récemment KURITA et TSUTSUMI (9) ont réduit l'oxyde de carbone sur un catalyseur nickel-bore déposé sur silice. Le taux de transformation atteint 100 % à 280 °C et le produit principal de la réaction est le méthane.

Par addition d'un sel métallique Me^{n+} à la solution de nickel, il est possible de préparer un catalyseur complexe contenant du nickel, du bore et le métal Me (2).

L'action promotrice des différents métaux a été systématiquement étudiée (2, 5, 6, 10) et l'étude a montré qu'un faible pourcentage de chrome, de tungstène, de molybdène, de vanadium, etc., pouvait augmenter considérablement l'activité.

Comme le nickel de Raney, le nickel-bore est susceptible de catalyser des réactions d'isomérisation (5). Récemment C.A. BROWN et H.C. BROWN (11, 12) ont montré qu'un catalyseur préparé à partir d'une solution d'acétate de nickel pouvait avoir une faible activité isomérisante et effectuer des hydrogénations sélectives.

Le nickel-bore est aussi un catalyseur très efficace de la réaction d'hydrolyse de l'ion borohydrure (13, 14).

Le développement récent des études sur les piles à combustible et la recherche de catalyseurs à prix de revient moins élevé que les métaux nobles ont conduit à envisager la série des catalyseurs au nickel (nickel réduit, nickel de dissociation du formiate, nickel de Raney, etc...). JASINSKI (15, 16) a montré que l'utilisation du nickel-bore comme électrode à hydrogène d'une pile à combustible ($H_2 - O_2$) permettait d'obtenir des performances intéressantes.

Si les propriétés catalytiques ont fait l'objet de nombreux travaux, il apparaît par contre que les propriétés physico-chimiques ont été peu étudiées.

TVEDORSKY et TUPITZIYN (10) ont entrepris de déterminer la quantité d'hydrogène fixé par le catalyseur lors de sa préparation. Nous analyserons en détail (2^e partie — Chapitre I) les méthodes mises en œuvre et les résultats obtenus.

L'étude de la structure du catalyseur a été abordée par ces auteurs et reprise par KONDRACHEV et GLADKOVA (17).

L'examen radiocristallographique (Rayons X et microscopie électronique) conduit ces auteurs à conclure que le catalyseur nickel-bore se présente comme un nickel divisé à l'extrême : le bore contenu dans le catalyseur faciliterait le phénomène en s'incluant dans la maille du nickel.

La description du catalyseur qui devrait comporter, selon PRETTRE (18), des indications sur la morphologie externe (habitus), la texture (relief de surface, présence de pores, etc...), la structure (nature des phases constituant le catalyseur) apparaît donc très incomplète. D'autre part, la nature de l'hydrogène fixé par le catalyseur, donnée importante pour l'interprétation du mécanisme de l'activité catalytique, n'a pas été élucidée.

Le présent travail a pour but :

— dans une première partie de compléter la description du catalyseur par l'étude de quelques propriétés texturales en relation avec les propriétés structurales ;

— dans une seconde partie de préciser la quantité et la nature de l'hydrogène fixé par le catalyseur.

PREPARATION ET ANALYSE DU CATALYSEUR NICKEL-BORE

Le catalyseur nickel-bore étudié a été préparé selon la technique décrite par PAUL, BUISSON et JOSEPH (2).

Mode opératoire.

A 120 cm³ d'une solution aqueuse, à 5 % de chlorure de nickel hexahydraté (Prolabo) agité dans un bécher, on ajoute progressivement en 15 minutes, 27 cm³ d'une solution de borohydrure de sodium (Merck) à 10 %. Après addition, on continue d'agiter pendant 30 minutes. Pendant la réaction, la température de la solution s'élève de la température ambiante (20 à 25° C) jusqu'à environ 40° C. Son pH est alors 9,5. On filtre le catalyseur et on lave jusqu'à neutralité avec 500 cm³ d'eau distillée. Suivant les cas, le catalyseur est conservé sous eau distillée ou sous alcool absolu après rinçage avec 100 cm³ d'alcool éthylique absolu.

Les catalyseurs complexes contenant du chrome ont été préparés suivant le mode opératoire précédent. On ajoute à la solution de chlorure de nickel un volume convenable d'une solution aqueuse à 1,2 % de chlorure de chrome (sesqui) (Prolabo).

Analyses.

Le catalyseur est mis en solution dans l'acide nitrique. Le nickel est dosé par gravimétrie à la diméthylglyoxime. Après séparation du nickel par électrolyse, sur cathode de mercure, le bore est dosé par spectrophotométrie (19). Dans les catalyseurs complexes contenant du chrome, celui-ci est dosé par oxydo-réduction (20).

PREMIÈRE PARTIE

**ETUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS
TEXTURALES ET STRUCTURALES**

Après avoir décrit les techniques expérimentales utilisées, nous exposerons les résultats concernant :

— l'étude de la texture en fonction des conditions de préparation ;

— l'évolution de la texture et de la structure en fonction de traitements thermiques.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous avons caractérisé la texture des catalyseurs étudiés par la surface spécifique B. E. T. (21) et la courbe de distributions du rayon de pores, courbe obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à la température de l'azote liquide. Ces données ont été complétées par un examen des échantillons au microscope électronique.

La structure des matériaux a été étudiée par diffraction des rayons X et par diffraction électronique.

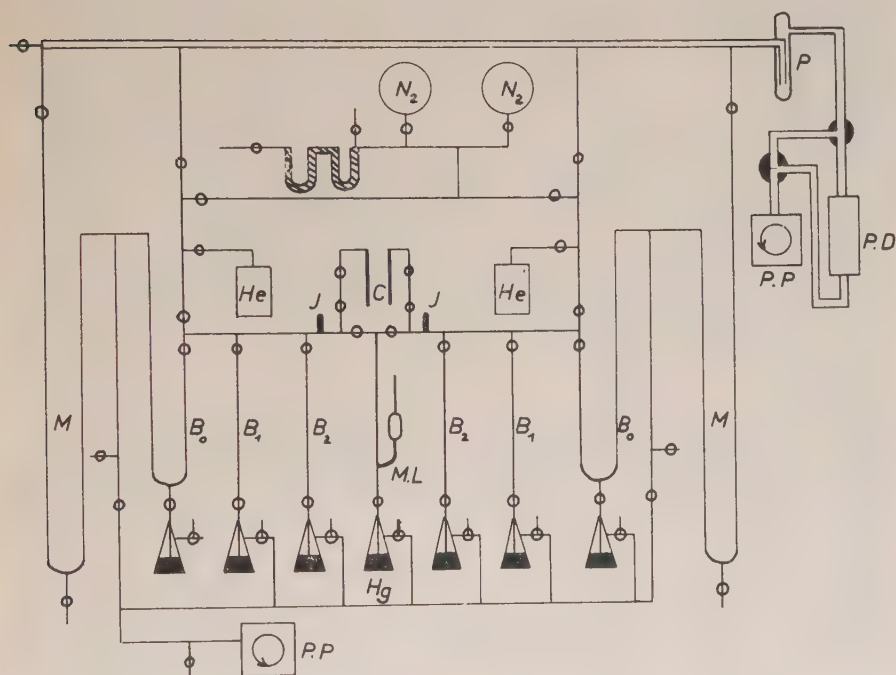
1.1. — ADSORPTION D'AZOTE A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE

Appareillage.

Les nombreux dispositifs volumétriques, permettant la détermination des isothermes d'adsorption et de désorption, ont été abondamment décrits dans la littérature (22). Ils reposent tous sur le même principe : on mesure, pour différents volumes, la pression d'équilibre du gaz en maintenant l'adsorbant à une température constante.

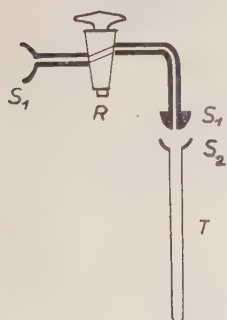
Le montage que nous avons utilisé dérive de celui décrit par TEICHNER (23). L'appareillage construit au laboratoire (fig. 1) répond à un souci d'efficacité lié au caractère systématique de l'étude. Il permet à un même opérateur d'effectuer simultanément et commodément deux mesures.

Les cellules d'adsorption utilisées (fig. 2) sont d'un modèle voisin de celui décrit par PONSOLLE (24).



P.P.: POMPES À PALETTE N_2 : RESERVES D'AZOTE C: CELLULE D'ADSORPTION J: JAUGE DE PIRANI
P.D.: POMPE À DIFFUSION He: RESERVES D'HELIUM ML: JAUGE DE McLEOD Hg: RESERVES DE MERCURE
P: PIÈGE À AZOTE LIQUIDE B_0 : BURETTE DE ZERO B_1, B_2 : BURETTE DE COMPRESSION M: MANOMETRE

FIG. 1



R: ROBINET VOIE 2mm
T: TUBE PYREX ou QUARTZ: LONGUEUR 80mm - Ø INT 5mm
 S_1 : RODAGE SPHERIQUE 12/2
 S_2 : RODAGE SPHERIQUE 12/5

FIG. 2

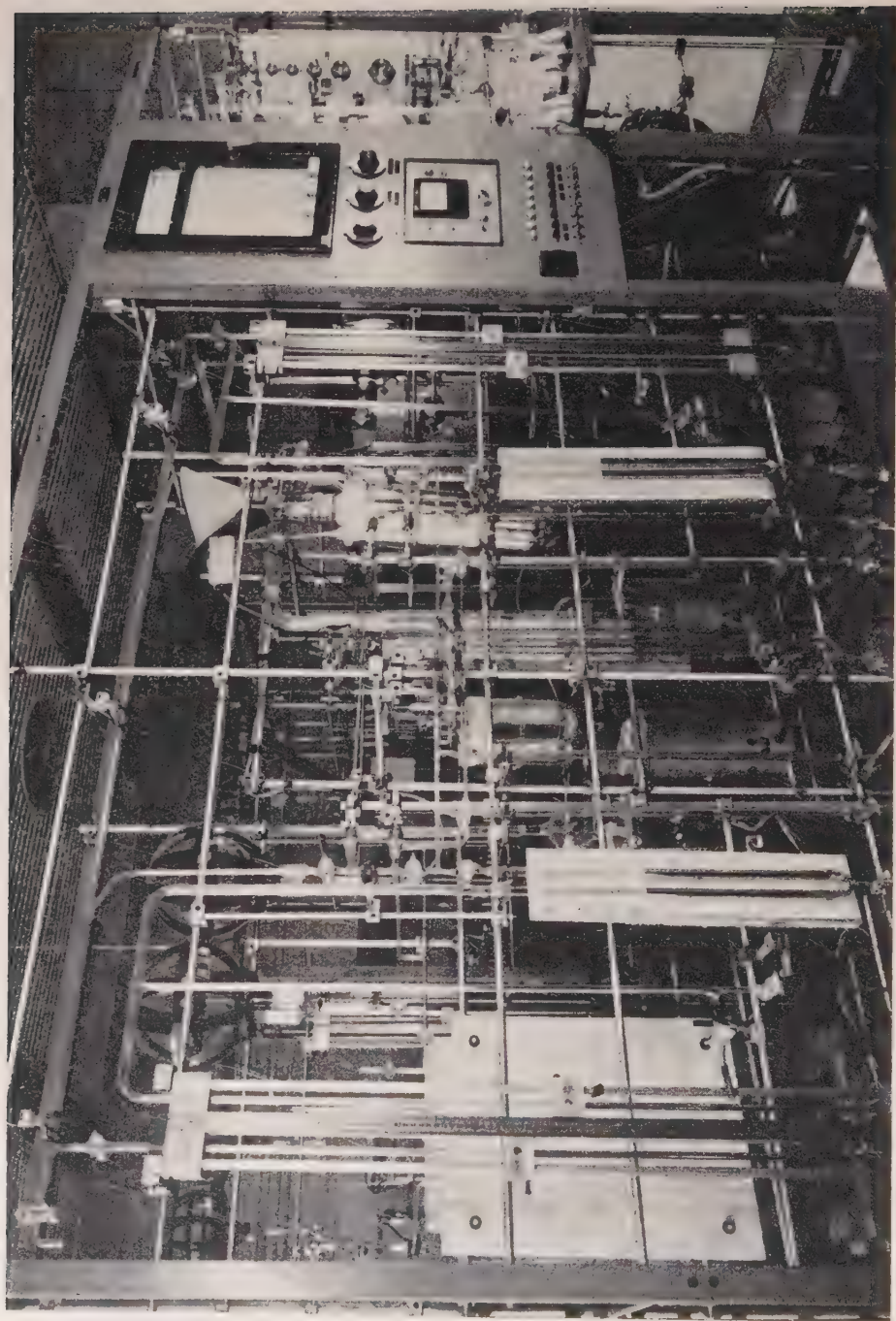


Figure 3.

Une installation de dégazage sous vide, équipée pour un fonctionnement continu (sécurité, alimentation continue et automatique en azote liquide), permet de dégazer simultanément six échantillons. Le vide, au niveau des échantillons, atteint 10^{-5} mm Hg. Une batterie de trois fours permet d'effectuer les traitements thermiques sous vide. Pression et température lors des traitements sont enregistrées en fonction du temps. Les appareils d'adsorption et la rampe de traitement sous vide sont rassemblés sur un même bâti dont la figure 3 donne une vue d'ensemble.

Calcul de la surface spécifique et de la répartition des pores.

Les surfaces spécifiques sont calculées par tracé de la transformée linéaire B.E.T. pour des pressions relatives inférieures à 0,3. Les courbes de répartition des pores sont calculées à partir de la branche de désorption des isothermes selon la méthode de PIERCE (25). L'épaisseur de la couche multimoléculaire est obtenue par la formule de HALSEY (26).

L'exploitation mathématique d'une branche de désorption est très longue et la détection des erreurs est très difficile puisque le calcul se fait par récurrence. Un programme de calcul automatique, déjà mis au point au laboratoire, et réalisé sur ordinateur I.B.M. 7.094 nous a permis de dépouiller rapidement nos résultats expérimentaux.

1.2. — MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les échantillons à examiner étaient préparés de la manière suivante :

— après préparation ou traitement, les catalyseurs étaient récupérés dans l'alcool éthylique absolu et dispersés par ultra-son. La suspension était recueillie sur une grille-support recouverte d'un film de carbone.

L'examen était fait par transmission sur un microscope J.E.M. 6A (pouvoir de résolution 10 Å).

Un cliché de diffraction était pris pour chaque échantillon.

1.3. — RAYONS X

Les échantillons humides (après récupération dans l'alcool) étaient introduits dans des capillaires de Lindemann (5/10 mm).

Les clichés de diffraction étaient faits dans les conditions suivantes :

- Générateur Philips P.W. 1010 ;
- Chambre Debye Scherrer (57,3 mm) ;
- Tube à anticathode de cuivre avec filtre de nickel ;
- Tension 40 Kv — courant 20 mA.

CHAPITRE 11

RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.1. — ETUDE DE LA TEXTURE EN FONCTION DES CONDITIONS DE PREPARATION

Les catalyseurs nickel-bore séchés à l'air ou sous vide sont pyrophoriques. Il est donc nécessaire de les conserver sous un liquide (eau ou alcool, par exemple). Par suite, le catalyseur est introduit humide dans les cellules d'adsorption.

2.1.1. — Détermination des conditions de séchage du catalyseur.

Nous avons déterminé ces conditions par thermogravimétrie. Un gramme de catalyseur est amené à poids constant à 20° C, en 10 heures sous un vide limite de 10^{-4} mm Hg. Par sécurité, ces conditions ont été majorées et la durée de dégazage fixée à 24 heures. Dans ces conditions, lorsqu'on cesse le pompage, le vide se maintient dans la cellule à 10^{-3} mm Hg. Tous les traitements thermiques et toutes les mesures d'adsorption sur des catalyseurs ayant ou non subi un tel traitement ont été faits après un dégazage dans ces conditions.

Nous avons commencé notre travail, par l'étude de la reproductibilité des mesures de surfaces spécifiques pour des cataly-

seurs préparés suivant un même mode opératoire, puis nous avons fait varier deux paramètres de préparation: la température et la vitesse d'addition des réactifs. Nous avons ensuite examiné l'influence de la nature du sel de nickel, et enfin, l'addition d'un promoteur d'activité.

2.1.2. — Reproductibilité des mesures de surfaces spécifiques pour des catalyseurs préparés suivant le même mode opératoire.

Le catalyseur était préparé à partir d'une solution de chlorure de nickel suivant le mode opératoire décrit précédemment. Les résultats (tableau I) relatifs à 5 préparations donnent une valeur moyenne de $25,3 \pm 0,6$ m²/g, ce qui correspond à une dispersion de 3 %.

TABEAU I

Préparation N°	Surface spécifique (m ² /g)
1	26,1
2	25
3	26
4	24,5
5	25

2.1.3. — Influence de la température de la réaction de préparation et de la vitesse d'addition des réactifs.

Le catalyseur était toujours préparé à partir de chlorure de nickel. Les seules conditions modifiées dans le mode opératoire sont soit la température de la réaction, soit la vitesse d'addition de la solution de borohydrure.

Les résultats obtenus (tableau II) montrent que la vitesse d'addition semble sans influence sur la texture. L'élévation de la température entraîne une légère augmentation de la surface spécifique.

TABLEAU II

Vitesse d'addition en unité arbitraire (*)	Température de la réaction (° C)	Surface spécifique (m ² /g)
0,1	25	21,7
1	25	25,6
100	25	23,2
1	25	25,6
1	64	30,8
1	80	29

(*) La vitesse unité correspond au mode opératoire classique.

2.1.4. — Influence de la nature du sel de nickel utilisé pour la préparation du catalyseur.

PAUL et Coll. (5) ont remarqué que les catalyseurs nickel-bore préparés dans les mêmes conditions, mais à partir de sels de nickel différents, présentaient des différences notables d'activité. Par exemple, dans la réaction d'hydrogénation du saffrole, les catalyseurs nickel-bore préparés à partir de chlorure et de sulfate de nickel présentent une activité inférieure à celle du catalyseur préparé à partir de l'acétate.

Nous avons essayé de voir si cette différence d'activité était due à une différence de texture.

Les mesures de surfaces spécifiques sur des catalyseurs préparés à partir de chlorure, de sulfate et d'acétate de nickel ont donné les résultats suivants :

TABLEAU III

Sel de nickel	Préparation N°	Surface spécifique (m ² /g)
Cl ₂ Ni	1	26,1
	2	25
	3	26
		} 25,7 ± 0,5
SO ₄ Ni	1	16,9
	2	16,0
	3	17,5
		} 16,9 ± 0,6
(CH ₃ COO) ₂ Ni	1	13,6
	2	13,0
	3	13,0
		} 13,2 ± 0,3

Pour chaque type de préparation, la reproductibilité est bonne. La dispersion expérimentale, 4 % au maximum, est, en effet, nettement inférieure à l'erreur généralement admise pour la méthode B.E.T. (10 %).

Les valeurs des surfaces spécifiques obtenues montrent que l'on ne peut pas rendre compte des différences d'activité catalytique par des considérations texturales. En effet, le catalyseur préparé à partir de l'acétate, plus actif que les catalyseurs préparés avec le chlorure et le sulfate, a une surface beaucoup plus faible. Les activités des catalyseurs préparés à partir de chlorure et de sulfate sont identiques, bien que leurs surfaces spécifiques soient différentes.

2.1.5. — Influence d'un promoteur d'activité.

PAUL (5) d'une part, TVEDORSKY et TUPITZYN (10) d'autre part, ont signalé que l'addition de faible quantité d'un sel métallique (chrome, molybdène, tungstène, etc...) dans la solution de nickel lors de la préparation permet d'obtenir un catalyseur nickel-bore contenant du chrome, du molybdène, du tungstène. De tels cata-

lyseurs, appelés complexes, sont beaucoup plus actifs que le catalyseur nickel-bore. Cette augmentation d'activité est particulièrement marquée dans le cas du chrome.

Nous avons étudié les variations de la surface spécifique d'un catalyseur complexe nickel-bore-chrome, en fonction de quantités croissantes de chrome. Chaque catalyseur est caractérisé par un pourcentage en poids de chrome par rapport au nickel (tableau IV).

TABLEAU IV

% Cr/Ni	Surface spécifique (m ² /g)	% Cr/Ni	Surface spécifique (m ² /g)
0	25,3	3	49,8
0,75	39,8	3,5	135
0,9	59,8	3,6	115,3
1,3	50,3	11,9	168,8
1,3	56,7	13,7	170,1
1,3	57,4	19,5	225,5

La surface spécifique augmente considérablement avec le rapport Cr/Ni. Ainsi, elle est multipliée par 9 pour un catalyseur titrant sensiblement 20 % de chrome rapporté au nickel. Cette augmentation de la surface spécifique ne semble pas suivre de loi simple et la reproductibilité pour une même teneur en chrome n'est pas toujours très bonne.

Un mécanisme schématique de la réaction de préparation, en accord avec les potentiels d'oxydo-réduction des réactifs en présence, permet d'expliquer l'augmentation de la surface spécifique: lorsque le borohydrure est ajouté à la solution contenant les ions Ni²⁺ et Cr³⁺, Ni²⁺ est réduit à l'état métallique, Cr³⁺ est réduit à l'état de Cr²⁺. L'hydroborure s'hydrolyse et le pH de la solution augmente rapidement, ce qui entraîne la précipitation de Cr²⁺ à l'état de Cr(OH)₂. Cet hydroxyde colloïdal rend le milieu réactionnel visqueux et gêne la diffusion des réactifs. Dans ces conditions, le nombre de particules de catalyseur nickel-bore augmente et leur taille diminue, expliquant ainsi l'augmentation de la surface spécifique.

Le chrome, sous la forme d'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_2$, faciliterait la division du catalyseur et se comporterait donc comme un promoteur textural.

Un travail récent (27) semble confirmer cette hypothèse. Il a été montré, en effet, que dans la réaction de déshydrogénation de l'alcool éthylique en phase vapeur, l'énergie d'activation de la réaction ne varie pas, quelle que soit la teneur en chrome des catalyseurs nickel-bore-chrome.

2.2. — EVOLUTION DE LA TEXTURE ET DE LA STRUCTURE EN FONCTION DE TRAITEMENTS THERMIQUES

Le catalyseur utilisé dans ces essais était préparé à partir de chlorure de nickel et conservé dans l'alcool éthylique absolu.

Après un dégazage de 24 heures à 20°C , sous 10^{-4} mm Hg, le catalyseur était traité thermiquement dans les conditions suivantes :

- température : comprise entre 20°C et 470°C ;
- durée : 24 heures ;
- vide : 10^{-4} mm Hg.

Pour chaque température de traitement :

- la surface spécifique était déterminée (valeur moyenne sur 3 mesures) ;
- les isothermes d'adsorption et de désorption tracées et analysées pour obtenir la répartition poreuse ;
- après récupération du produit dans l'alcool, un examen au microscope électronique et un cliché de diffraction X étaient effectués.

Pour nous assurer de la reproductibilité des résultats, deux séries d'essais ont été faites sur deux préparations différentes.

2.2.1. — Variation de la surface spécifique en fonction de la température de traitement.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.

Les courbes surfaces spécifiques en fonction de la température de traitement (fig. 4) sont très reproductibles pour les deux séries d'essais.

TABLEAU V

1 ^{re} série d'essais		2 ^e série d'essais	
Température de traitement (° C)	Surface spécifique (m ² /g)	Température de traitement (° C)	Surface spécifique (m ² /g)
20	24,4 ± 0,6	25	22,2 ± 0,2
50	26,0 ± 1,1	103	22,5 ± 0,5
100	24,5 ± 0,3	133	22,2 ± 0,6
160	22,5 ± 0,3	155	25 ± 0,5
220	27,7 ± 0,1	220	22 ± 0,2
260	24,9 ± 1	290	21 ± 0,4
300	20,1 ± 1	330	17,7 ± 0,6
370	15,9 ± 0,6	430	10,5 ± 0,5
440	11,7 ± 0,8		
470	12,6 ± 0,4		

On peut distinguer sur ces courbes, 3 domaines :

1. un premier palier (environ 25 m²/g) de 20° C à 270° C ;
2. une décroissance régulière de la surface spécifique entre 270° C et 400° C ;
3. un deuxième palier (environ 12 m²/g) de 400° C à 470° C.

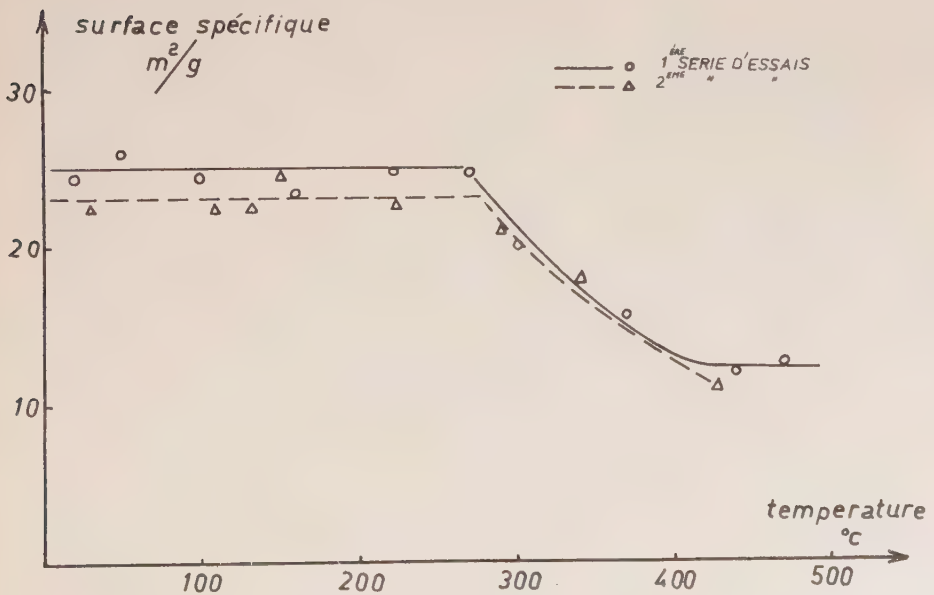


FIG 4

2.2.2. — Isothermes d'adsorption et de désorption.

Nous avons observé que les isothermes sont de deux types suivant la température de traitement.

Pour des températures inférieures à 270° C, c'est-à-dire pour des températures correspondant au 1^{er} palier des courbes de la figure 4, les isothermes sont du type II de la classification de BRUNAUER (28). Pour des températures supérieures, les isothermes évoluent vers le type I de cette classification.

La figure 5 donne deux exemples :

- courbe 5-1. Température de traitement 160° C : type II,
- courbe 5-2. Température de traitement 440° C : type I.

L'appartenance des isothermes au type II, proprement dit ou évoluant vers le type I, indique que le catalyseur ne doit pas avoir de micro-porosité. Le catalyseur doit donc se présenter soit sous formes de particules avec de larges pores, soit sous forme de particules ou d'amas de particules non poreuses, le phénomène d'hystérésis étant d , dans ce cas, à une porosité intergranulaire.

La boucle d'hystérésis est, dans tous les cas, étroite et se situe dans un domaine de pression relative, compris entre 0,9 et 1. La mise en évidence des boucles d'hystérésis a nécessité de grandes précautions expérimentales (température du bain d'azote liquide, temps d'équilibre) car l'écart entre les branches d'adsorption et de désorption est faible et voisin du domaine d'erreur expérimental.

L'analyse de la branche de désorption de la boucle d'hystérésis a conduit dans tous les cas à des résultats assez incohérents concernant la répartition de taille des pores, le volume et la surface cumulatifs.

2.2.3. — Examen au microscope électronique.

Le résultat des observations du catalyseur pour différentes températures de traitement est le suivant :

1. — Le catalyseur dégazé à la température ambiante (20° C) se présente sous forme de particules individualisées ou de chapelets de particules plus ou moins sphériques d'un diamètre statistique moyen de 250   (fig. 6 et 7).

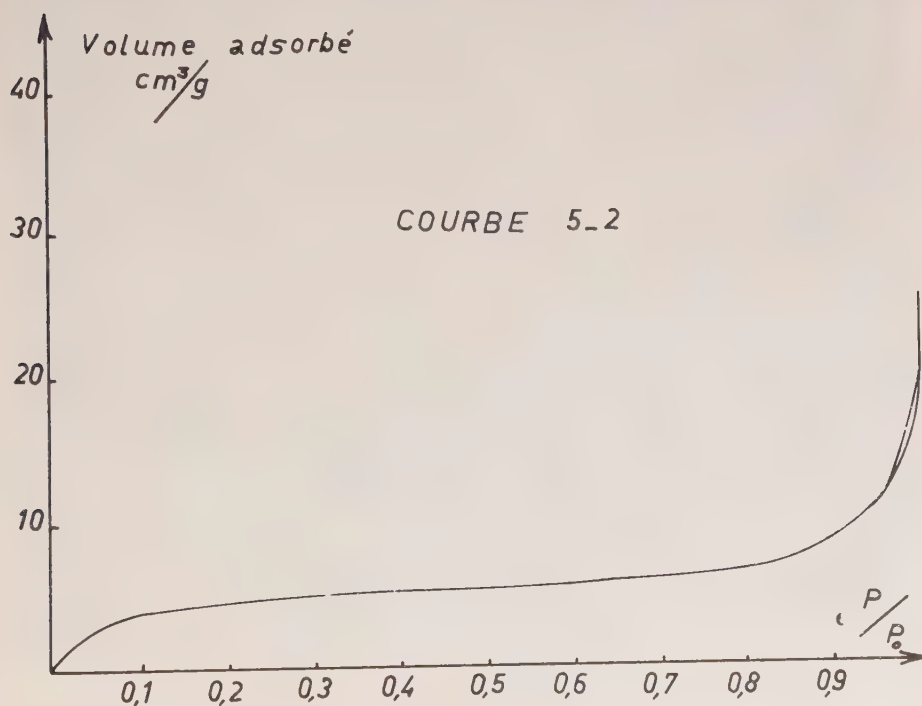
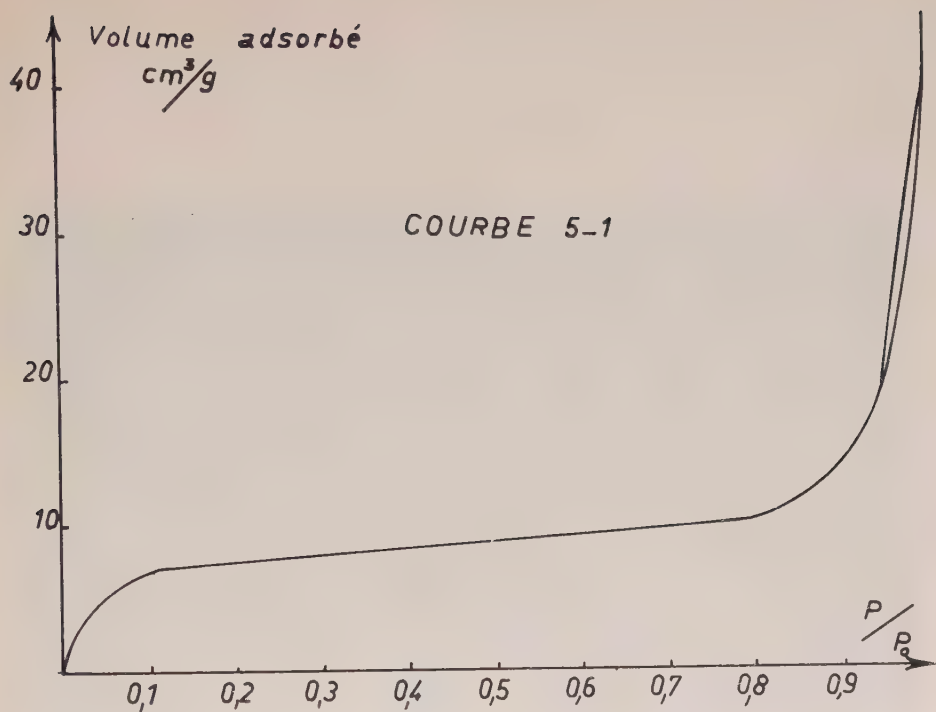


FIG. 5



Figure 6. — Température de traitement 50° C - Grossissement 16 500

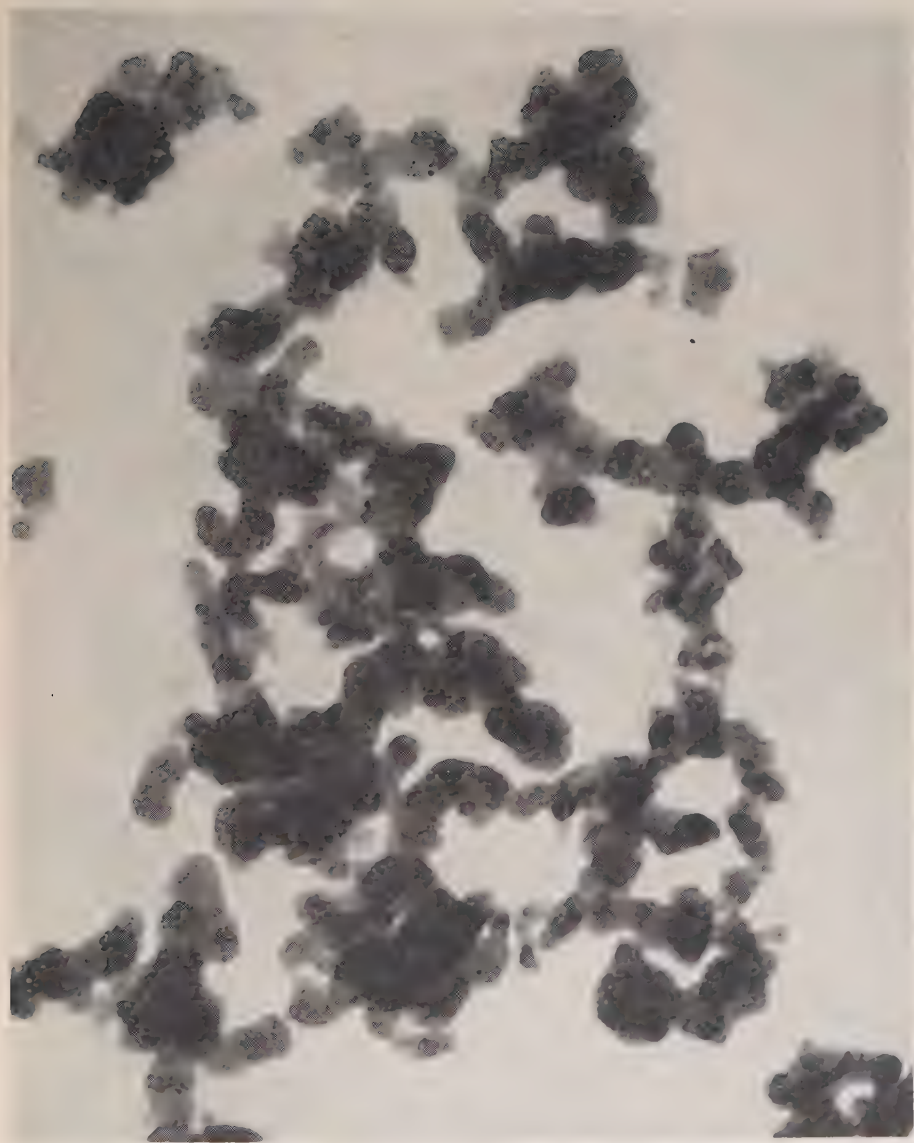


Figure 7. — Température de traitement 50° C - Grossissement 400 000

2. — Le catalyseur conserve cet aspect pour des températures de traitement inférieures à 270°C . On note une tendance à l'agglomération pour les particules de catalyseur traité à 270°C (fig. 8).

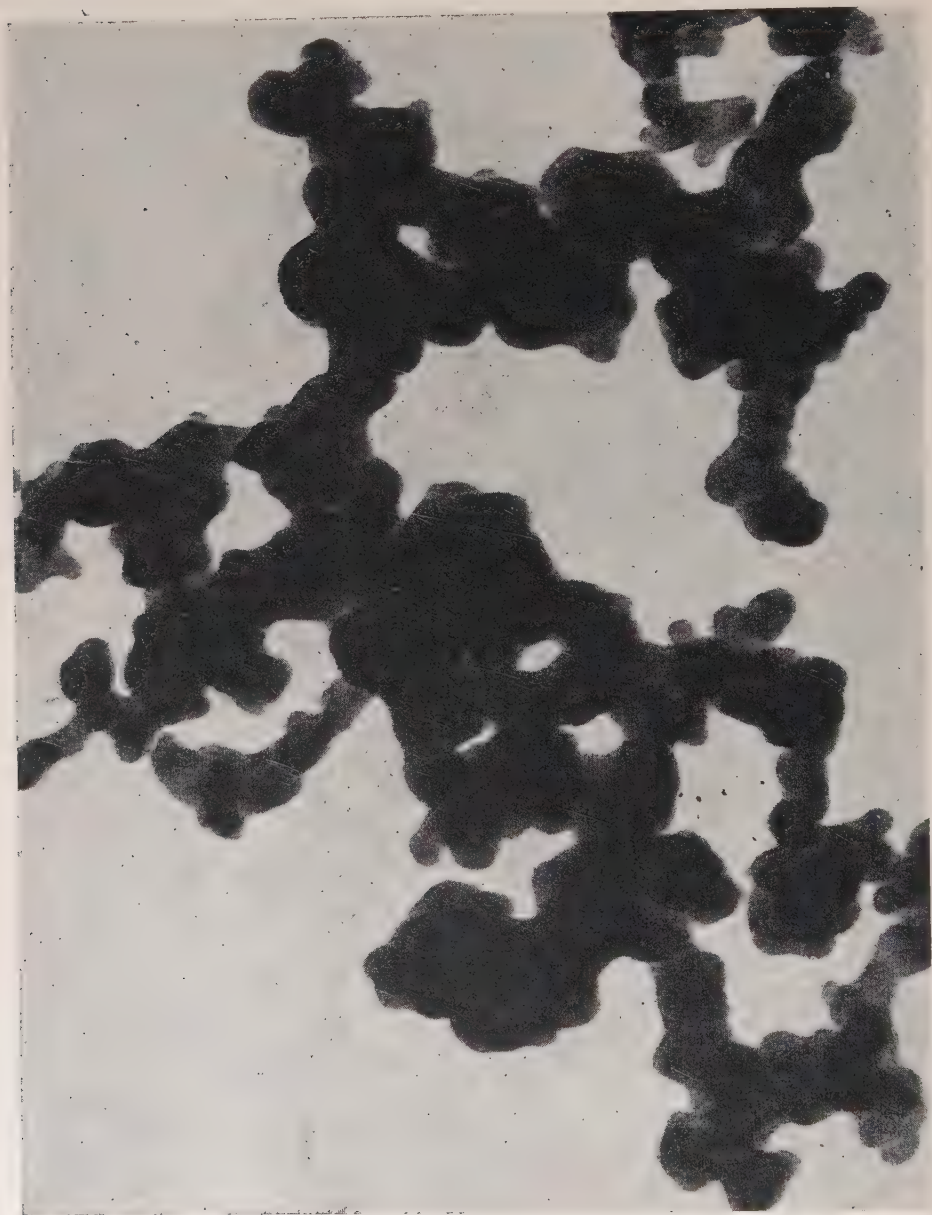


Figure 8. — Température de traitement 275°C - Grossissement 100 000

3. — Un traitement à plus de 300°C modifie l'aspect du catalyseur. Les particules grossissent et se soudent entre elles (fig. 9 et 10).



Figure 9. — Température de traitement 480°C - Grossissement 16 500



Figure 10. — Température de traitement 480° C - Grossissement 400 000

Pour des températures de traitement inférieures à 270° C, il est possible d'évaluer la surface spécifique du catalyseur à partir des observations au microscope électronique.

Nous supposons que le catalyseur est constitué de particules sphériques non poreuses et non rugueuses d'un diamètre moyen de 250 Å et de densité 8,9 (densité du nickel). Dans ces conditions, la surface spécifique est évaluée à 27 m²/g. Le bon accord, compte tenu des approximations faites, avec la surface spécifique B.E.T. (25 m²/g) justifie l'hypothèse faite sur l'absence de porosité dans les particules de catalyseur.

Pour des températures de traitement supérieures à 300° C, nous n'avons pas évalué la surface spécifique car l'observation montre que les particules de catalyseur sont beaucoup plus difficilement assimilables à des sphères individualisées. Cependant, dans ce cas, le frittage observé permet de rendre compte de la diminution de surface spécifique B.E.T.

REMARQUES.

1. — Il nous paraît logique, à la suite de ces observations au microscope électronique, que l'analyse de la branche de désorption, par la méthode de Pierce, ait fourni des résultats incohérents.

2. — A la suite d'observations au microscope électronique, KONDRACHEV et GLADKOVA (17) avaient conclu que le catalyseur se présentait sous forme d'agrégats de particules de 500 Å de diamètre. Il est vraisemblable que la différence entre nos observations et celles des chercheurs russes est due à une différence de dispersion du catalyseur avant l'examen au microscope électronique.

2.2.4. — Evolution de la structure en fonction de la température de traitement.

L'examen radiocristallographique a révélé une évolution structurale du catalyseur en fonction de la température de traitement.

TABLEAU VI

Température de traitement (° C)	Phases mises en évidence par analyse radiocristallographique
20	Ni amorphe
50	id°
100	id°
160	id°
220	Ni ₃ B
260	Ni ₃ B
300	Ni + Ni ₃ B
370	Ni + Ni ₃ B
440	Ni + Ni ₃ B
470	Ni + Ni ₃ B

Pour des températures de traitement inférieures à 220° C, le catalyseur donne des diagrammes Debye-Scherrer présentant trois anneaux larges et diffus correspondant respectivement à des distances interréticulaires de 4 Å, 2 Å et 1,15 Å (fig. 11).

L'anneau ayant un maximum d'intensité correspondant à une distance interréticulaire de 2 Å est le plus intense et coïncide avec la raie (111) du nickel. L'anneau correspondant à une distance de 1,15 Å ne coïncide avec aucune raie du nickel. Ces résultats sont en accord avec ceux de KONDRACHEV et GLADKOVA (17). L'anneau correspondant à une distance de 4 Å n'a pas été observé par ces auteurs. Il ne nous a pas été possible de déceler son origine.

Pour une température de traitement de 220° C, le diagramme Debye-Scherrer présente un ensemble de raies attribuables à l'existence d'une nouvelle phase. Nous avons identifié cette nouvelle phase comme étant le borure de nickel Ni₃B, en nous référant aux données cristallographiques trouvées par FRUCHART (29) pour ce composé.

Afin de confirmer notre identification, nous avons préparé du borure de nickel Ni₃B dans des conditions analogues à celles de FRUCHART. C'est-à-dire, par chauffage à 900° C sous vide d'un mélange de bore et de nickel. Le diagramme Debye-Scherrer des catalyseurs ayant subi les traitements thermiques à 220° C et 260° C est, en tout point, identique à celui du borure de nickel obtenu (fig. 12 et 13).

A 300° C, on observe la présence simultanée de nickel cristallisé et de borure de nickel Ni_3B . Le résultat est identique pour les températures supérieures à 300° C (fig. 14).

A la suite de son étude radiocristallographique, KONDRACHEV concluait que le catalyseur se présentait comme un nickel, dont l'extrême division était certainement due à l'inclusion du bore dans la maille du métal.

La formation dans le catalyseur d'un borure de nickel Ni_3B dans les conditions précédentes, semble confirmer la présence de bore réparti au hasard dans le nickel.

Il est possible, que le bore non seulement facilite la division du catalyseur, comme l'écrit KONDRACHEV, mais également perturbe l'organisation structurale qui serait seulement amorcée comme le montre la présence de la raie (111).

La formation de la phase borure Ni_3B , par traitement du catalyseur à température relativement basse (220° C) permettrait d'imaginer que le bore serait déjà lié au nickel dans le catalyseur fraîchement préparé.

Une étude récente (30) des catalyseurs nickel-bore par spectro-métrie d'absorption X a confirmé cette hypothèse.

La similitude des spectres d'absorption K donnés par le catalyseur fraîchement préparé et le borure Ni_3B conduit en effet à penser que, dans le catalyseur, le bore est lié au nickel suivant un mode de liaison semblable à la liaison nickel-bore dans le borure Ni_3B .

2.2.5. — Conclusions.

Ces résultats nous permettent de préciser la texture et la structure du catalyseur nickel-bore.

Le catalyseur n'ayant pas subi de traitements thermiques se présente sous forme de particules ou d'amas de particules plus ou moins sphériques, non poreuses, d'un diamètre de l'ordre de 250 Å. L'organisation cristalline de ces grains est amorcée à l'intérieur des plans contenant les atomes de nickel.

Le bore, réparti au hasard, empêcherait une organisation structurale plus complète et serait lié au nickel par des liaisons du même type que celles intervenant dans le borure Ni_3B .

La surface spécifique du catalyseur, très reproductible pour un

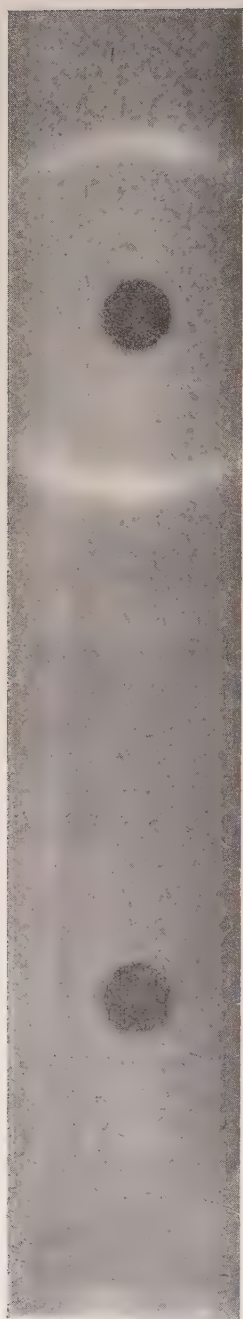


Figure 11.

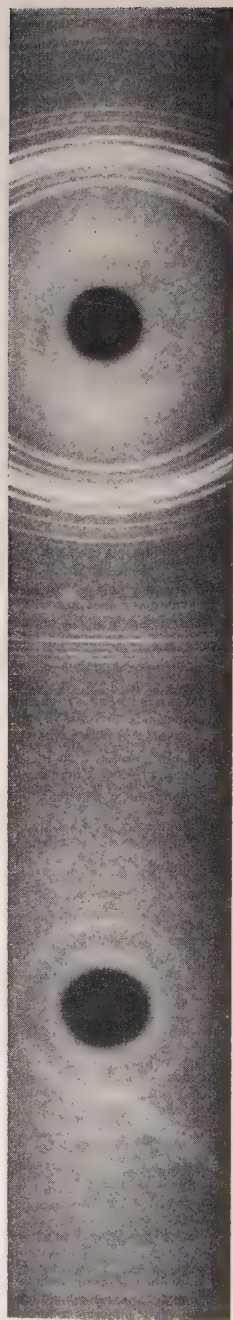


Figure 12.



Figure 13.

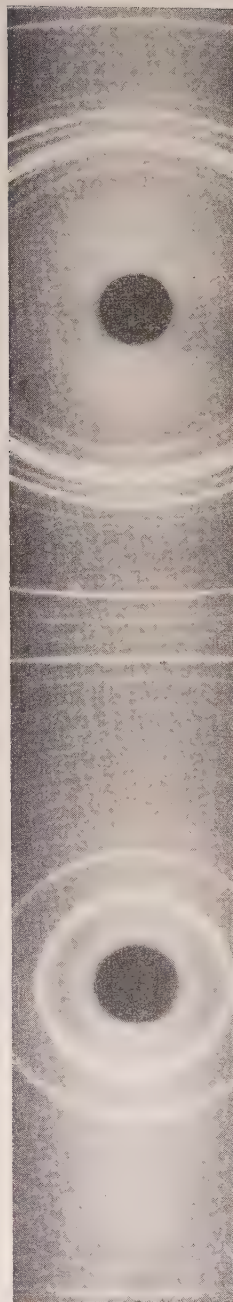


Figure 14.

même mode de préparation, est voisine de 25 m²/g.

En fonction de la température de traitement, le catalyseur subit une évolution texturale et structurale caractérisée par :

— une diminution notable de la surface spécifique (25 m²/g à 12 m²/g) entre 270° C et 400° C due au frittage des particules de catalyseur ;

— l'apparition à 220° C d'une phase borure de nickel Ni₃B et, à 300° C, la cristallisation du nickel.

La variation de la surface spécifique semble liée à la recristallisation du nickel.

REMARQUE.

Nous avons pris connaissance récemment d'une publication d'ANDERSON et Coll. (31) confirmant l'apparition de la phase Ni₃B dans le catalyseur par traitement thermique. Notre étude avait fait l'objet d'une communication (32) antérieure à cette publication.

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE DE L'HYDROGÈNE
FIXÉ PAR LE CATALYSEUR
MÉTHODE DE THERMODÉSORPTION

Après avoir analysé les travaux effectués jusqu'à ce jour, sur l'hydrogène fixé par le catalyseur nickel-bore, nous décrirons une nouvelle technique d'étude de cet hydrogène : la thermodésorption, et nous exposerons les résultats qu'elle nous a permis d'obtenir.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DES METHODES DE DOSAGE DE L'HYDROGENE FIXE PAR LE CATALYSEUR

Actuellement, les seuls travaux connus sur l'hydrogène fixé par le catalyseur nickel-bore sont ceux de TVEDORSKI et TUPITZIYN (10) et ne concernent que le dosage de cet hydrogène. Ces auteurs ont étudié trois méthodes dont nous avons rassemblé les résultats dans le tableau VII.

Examinons séparément chaque méthode.

A. — METHODE PAR CHAUFFAGE SOUS VIDE

Les échantillons de catalyseur conservés dans le benzène étaient dégazés avant chauffage. La comparaison des conditions de dégazage utilisées par TVEDORSKI et TUPITZIYN avec celles déterminées

dans notre étude texturale (1^{re} partie — Chapitre II) nous conduit à penser que la dispersion des résultats est due à un dégazage insuffisant des échantillons. Le chauffage d'un catalyseur humide peut provoquer des réactions entre solvant et catalyseur entraînant la libération d'hydrogène. Nous remarquerons aussi que la conservation du catalyseur dans le benzène (liquide hydrogénable) peut être une source d'erreur.

TABLEAU VII

Méthode de dosage	Volume d'hydrogène fixé (cm ³ /g de nickel)
Chauffage sous vide	à 170° C — 36
	à 230° C — 14 à 16
	à 250° C — 20
Dilution isotopique	34 à 52
Hydrogénation d'un composé organique sans apport d'hydrogène extérieur	à 20° C — 210 . 220
	à 60° C — 280 . 310

B. — METHODE PAR DILUTION ISOTOPIQUE

Le principe de cette méthode repose sur l'hypothèse que, lors de la préparation du catalyseur à partir de chlorure de nickel et de borohydrure deutérié, la composition du gaz qui se dégage $H_2 + D_2$ est la même que celle du gaz qui se fixe sur le catalyseur. Ceci implique l'absence d'effets isotopiques, ce qui n'a pas été vérifié.

D'autre part, un simple calcul montre que la mauvaise précision de la méthode rend compte de la dispersion des résultats.

C. — METHODE PAR HYDROGENATION D'UN COMPOSE ORGANIQUE SANS APPORT D'HYDROGENE EXTERIEUR

Le composé organique utilisé était le nitrobenzène en solution dans l'alcool (96 %) ou dans des mélanges eau-alcool (50/50). L'examen radiocristallographique du catalyseur, après traitement, montre la présence d'hydroxyde $Ni(OH)_2$. Les chercheurs russes

concluent que cet hydroxyde est formé par la réaction



Le dégagement d'hydrogène fausse le dosage et explique la divergence des résultats avec les deux autres méthodes. Nous avons vérifié (33), à l'aide d'un dispositif expérimental simple, qu'en portant à l'ébullition de l'eau contenant du catalyseur nickel-bore, il se dégagait une importante quantité d'hydrogène (190 cm³/g) et que le catalyseur se transformait en hydroxyde de nickel. De la même manière, nous avons pu montrer qu'en portant à l'ébullition de l'alcool éthylique absolu, en présence de catalyseur, il se dégagait d'importantes quantités d'hydrogène. Un dosage de l'hydrogène du catalyseur par hydrogénation d'un composé organique en solution dans l'alcool absolu paraît donc impossible. D'une manière générale, nos résultats laissent prévoir qu'une hydrogénation dans un solvant susceptible de se déshydrogérer conduit à un dosage erroné.

En résumé, nous constatons :

- une dispersion notable des résultats pour chaque méthode ;
- un accord qualitatif assez bon entre les méthodes de chauffage sous vide et de dilution isotopique ;
- une grande divergence entre ces deux méthodes d'une part, et celle d'hydrogénation d'un composé organique sans apport d'hydrogène extérieur d'autre part. Cette divergence est explicable par la grande réactivité du catalyseur vis-à-vis du solvant, eau ou alcool éthylique.

A la suite de cette analyse, nous avons tenu à reprendre le problème du dosage. Nous nous sommes attachés d'autre part, à l'étude de la nature de l'hydrogène fixé par le catalyseur lors de sa préparation. La méthode de thermodésorption que nous allons décrire répond à cette double préoccupation.

CHAPITRE II

LA METHODE DE THERMODESORPTION

2.1. — THEORIE

La technique de « flash desorption » (désorption par chauffage éclair) a été utilisée par plusieurs chercheurs (35 à 40) dans le but d'obtenir des informations cinétiques concernant l'adsorption et la désorption de gaz sur les métaux et a fait l'objet d'une mise au point récente par EHRLICH (41). Les études sont effectuées sur des matériaux massifs, par exemple, des filaments métalliques. Un chauffage préalable sous ultra-vide permet d'obtenir une surface propre sur laquelle est effectuée l'adsorption de gaz. Une variation rapide de la température du filament est produite par une décharge électrique et la désorption du gaz en résultant, est suivie par la mesure des variations de pression au moyen d'une jauge d'ionisation.

Récemment, AMENOMIYA et CVETANOVIC (42 à 44) ont adapté cette technique à l'étude de solides pulvérulents et ont étudié les systèmes alumine-éthylène, alumine-butène-2, alumine-propylène. Nous avons repris cette possibilité d'adaptation de la technique de flash-désorption à des matériaux pulvérulents et nous l'avons appliquée au catalyseur nickel-bore. L'élévation de température de l'échantillon, produite par un four, est beaucoup plus lente que celle produite par décharge électrique. L'appellation de

« flash-desorption » perd donc sa signification et nous lui avons préféré celle de thermodésorption.

2.1.1. — Principe de la thermodésorption.

Le catalyseur est chauffé dans un courant de gaz inerte et sa température varie en fonction du temps suivant une loi connue. La désorption du gaz à partir du catalyseur est suivie par conductibilité thermique, ce qui permet d'obtenir à chaque instant la vitesse de désorption.

La courbe de vitesse de désorption en fonction du temps est appelée spectre de désorption. Connaissant la loi de variation de la température, en fonction du temps, on peut analyser le spectre de désorption et obtenir les renseignements suivants :

- nombre de phases désorbées ;
- population de ces phases ;
- énergie d'activation de désorption des différentes phases adsorbées ;
- ordre de la réaction de désorption.

Il est intéressant de remarquer l'analogie qui existe entre un spectre de thermodésorption et un spectre optique. La vitesse de désorption est analogue à l'intensité de la raie, l'énergie de désorption à la fréquence et le spectre de désorption au profil de la raie. L'élévation de température suivant une loi donnée en fonction du temps a le même rôle qu'un prisme ou qu'un réseau en optique. Elle résoud l'énergie de désorption sur une échelle de température de même que le prisme résoud le spectre optique sur une échelle de dispersion.

2.1.2. — Analyse du spectre de désorption

Une étude détaillée des spectres de désorption a été donnée récemment par REDHEAD (45) et CARTER (46). Ces auteurs ont envisagé les trois cas suivants de désorption :

- désorption à partir de sites ayant la même énergie d'activation de désorption ;
- désorption à partir de sites ayant des énergies d'activation de désorption différentes mais, variant d'une manière discrète ;

— désorption à partir de sites ayant des énergies de désorption variant d'une manière continue.

Chacun de ces cas est étudié suivant l'ordre de la réaction de désorption et suivant la loi de variation de température.

Comme nous le verrons dans la suite de notre exposé (§ 3.1.2.) les spectres de désorption de l'hydrogène à partir du catalyseur nickel-bore présentent deux pics bien distincts. Cela nous a conduit à admettre deux familles de sites d'énergie d'activation discrète E_d .

Nous nous limiterons donc à exposer l'analyse du spectre de désorption dans le cas suivant :

— site monoénergétique ;

— relation linéaire entre la température et le temps.

Nous étudierons ensuite les conditions de résolution des deux pics.

1 — DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE DESORPTION.

Dans le cas de l'hydrogène chimisorbé, la désorption implique la recombinaison de l'hydrogène adsorbé chimiquement à l'état atomique et la réaction de désorption est du second ordre



La vitesse de désorption peut s'écrire :

$$v_d = - V_M \frac{d \Theta}{d t} = K_o \Theta^2 \exp \left[- \frac{E_d}{RT} \right] \quad (1)$$

Θ : taux de recouvrement ;

V_M : volume de gaz (cm^3 conditions normales) recouvrant en couche monomoléculaire la surface de l'échantillon pour $\Theta = 1$;

K_o : constante en $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$;

E_d : énergie d'activation de désorption ;

R : constante des gaz ;

T : température absolue ;

V_d : est exprimée en $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$.

Dans tous nos essais, la température varie linéairement en fonction du temps

$$T = T_0 + bt \quad (2)$$

par suite

$$\frac{dT}{dt} = b \quad (3)$$

Au sommet d'un pic de désorption, la vitesse de désorption est maximale. Soit T_M la température correspondant à ce maximum.

Nous avons :

$$\left[\frac{d^2 \Theta}{dt^2} \right] = 0 \quad (4)$$

$$T = T_M$$

En dérivant (1) par rapport au temps et en écrivant la condition (4), on obtient :

$$\frac{E_d}{RT_M^2} = \frac{2 K_0 \Theta_M}{V_M b} \exp \left[- \frac{E_d}{RT_M} \right] \quad (5)$$

Θ_M : taux de recouvrement pour $T = T_M$

Nous allons montrer que si Θ_0 est le taux de recouvrement initial, nous avons :

$$\Theta_M = \frac{\Theta_0}{2}$$

(1) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d\Theta}{\Theta^2} = \frac{K_0}{V_M} \exp \left[- \frac{E_d}{RT} \right] dT$$

soit, en tenant compte de (3) :

$$\frac{d\Theta}{\Theta^2} = \frac{K_0}{V_M b} \exp \left[- \frac{E_d}{RT} \right] dT \quad (6)$$

Intégrons (6) entre deux valeurs T_1 et T_2 ; on obtient :

$$- \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \frac{d\Theta}{\Theta^2} = \frac{K_0}{V_M b} \int_{T_1}^{T_2} \exp \left[- \frac{E_d}{RT} \right] dt$$

soit :

$$\frac{1}{\Theta_2} - \frac{1}{\Theta_1} = \frac{K_0}{V_M b} \int_{T_1}^{T_2} \exp \left[- \frac{E_d}{RT} \right] dT$$

si $\frac{RT}{E_d} \gg 1$, on montre que :

$$\int_{T_1}^{T_2} \exp \left[- \frac{E_d}{RT} \right] dT = \frac{R}{E_d} \left(T_2^2 \exp \left[- \frac{E_d}{RT_2} \right] - T_1^2 \exp \left[- \frac{E_d}{RT_1} \right] \right)$$

Les valeurs expérimentales de l'énergie d'activation de désorption justifient cette approximation faite a priori. Par suite

$$\frac{1}{\Theta_1} - \frac{1}{\Theta_2} = \frac{K_0 R}{V_M b E_d} \left(T_2^2 \exp \left[- \frac{E_d}{RT_2} \right] - T_1^2 \exp \left[- \frac{E_d}{RT_1} \right] \right)$$

Si on fait l'intégration entre T_0 et T_M :

$$\frac{1}{\Theta_M} - \frac{1}{\Theta_0} = \frac{K_0 R}{V_M b E_d} \left(T_M^2 \exp \left[- \frac{E_d}{RT_M} \right] - T_0^2 \exp \left[- \frac{E_d}{RT_0} \right] \right) \quad (7)$$

Nous pouvons, dans (7), négliger le terme $T_0^2 \cdot \exp \left[- \frac{E_d}{RT_0} \right]$

devant le terme $T_M^2 \cdot \exp \left[- \frac{E_d}{RT_M} \right]$. Cela revient en effet à

négliger la vitesse de désorption à la température initiale devant la vitesse maximale de désorption. Le calcul à partir des valeurs expérimentales de E_d , T_0 et T_M justifie parfaitement cette simplification.

(7) s'écrit :

$$\frac{1}{\Theta_M} - \frac{1}{\Theta_0} = \frac{K_0 R}{V_M b E_d} \left(T_M^2 \exp \left[- \frac{E_d}{RT_M} \right] \right) \quad (8)$$

en tenant compte de (5), on obtient :

$$\frac{1}{\Theta_M} - \frac{1}{\Theta_0} = \frac{1}{2\Theta_M}$$

soit :
$$\Theta_M = \frac{\Theta_o}{2}$$

L'équation (5) s'écrit alors :

$$\frac{E_c}{RT_M^2} = \frac{K_o \Theta_o}{V_M b} \cdot \exp \left[-\frac{E_d}{RT_M} \right] \quad (9)$$

ce qui peut se mettre sous la forme :

$$2 \log T_M - \log b = \frac{E_d}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T_M} + \log \frac{E_d V_M}{R K_o \Theta_o} \quad (10)$$

Les mesures de chimisorption d'hydrogène (47) effectuées sur le catalyseur nickel-bore fraîchement préparé nous conduisent à penser que sa surface est saturée en hydrogène. Nous admettrons donc que le taux de recouvrement initial Θ_o est égal à l'unité.

(10) se simplifie et devient :

$$2 \log T_M - \log b = \frac{E_d}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T_M} + \log \frac{E_d V_M}{R K_o} \quad (11)$$

Nous voyons que si, pour chaque valeur de la vitesse de chauffage b , on porte $(2 \log T_M - \log b)$ en fonction de $\frac{1}{T_M}$, on obtient une droite dont la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation de désorption E_d .

REMARQUE : L'hypothèse simplificatrice $\Theta_o = 1$ ne modifie pas la valeur de E_d trouvée.

2. — POPULATION DES PHASES DESORBEES — DETERMINATION DU NOMBRE DE SITES.

La surface d'un pic de désorption est proportionnelle au volume d'hydrogène désorbé.

$$V = K.S ;$$

V : volume d'hydrogène désorbé en cm^3 ;

S : surface du pic de désorption en cm^2 ;

K : constante dépendant de l'appareillage et déterminée par étalonnage préalable.

Le volume d'hydrogène désorbé est donc obtenu directement à partir de la surface du pic de désorption.

Le nombre de sites, par cm^2 , n_s , sur lesquels cet hydrogène était chimisorbé est donné par :

$$n_s = 2 \frac{N}{V_0} \cdot \frac{K.S}{m A} \quad (12)$$

N : nombre d'Avogadro ;

V_0 : volume molaire en cm^3 ;

m : masse de catalyseur en gramme ;

A : surface spécifique du catalyseur en cm^2 par gramme.

3. — DETERMINATION DE L'ORDRE DE LA REACTION DE DESORPTION.

La forme du pic de désorption peut être utilisée pour déterminer l'ordre de la réaction de désorption.

Si l'on calcule l'équation du pic au voisinage de son maximum, on obtient :

— pour une réaction de désorption du 1^{er} ordre :

$$\ln \frac{(V_D)_M}{V_D} = \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \left(\frac{T}{T_M} \right)^2 \exp \left[\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) \right]^{-1} \quad (13)$$

— pour une réaction de désorption du 2^e ordre :

$$\frac{(V_D)_M}{V_D} = \cosh \left[- \frac{E_d}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) \right] \quad (14)$$

$(V_D)_M$: vitesse de désorption à la température T_M ,

V_D : vitesse de désorption à la température T , voisine de T_M .

(13) et (14) montrent que le pic de désorption est asymétrique par rapport à son maximum dans le cas d'une réaction du 1^{er} ordre, et est symétrique dans le cas d'une réaction du second ordre.

4. — RESOLUTION.

L'analogie, précédemment exposée, entre un spectre optique et un spectre de désorption nous conduit à définir la résolution du

système comme le rapport $\frac{E_d}{\Delta E_d}$.

Le critère optique le plus simple pour la résolution est le suivant : le maximum d'une raie doit coïncider avec le premier minimum de la ligne adjacente. Ce critère ne convient pas pour la thermodésorption car chaque pic possède seulement deux minimums quand la température est nulle ou infinie.

Nous avons choisi le critère suivant également utilisé en optique. La vitesse de désorption du creux situé entre deux pics doit être au plus égale à $1/e$ fois la vitesse de désorption correspondant aux maximums.

Comme le montre la figure 15, cela se traduit par l'inégalité

$$\Delta t_{mm'} \geq \Delta t_{me} + \Delta t_{m'e'}$$

En appliquant ce critère de résolution au cas d'une réaction de désorption du second ordre avec variation linéaire de température, en fonction du temps, on peut calculer la résolution.

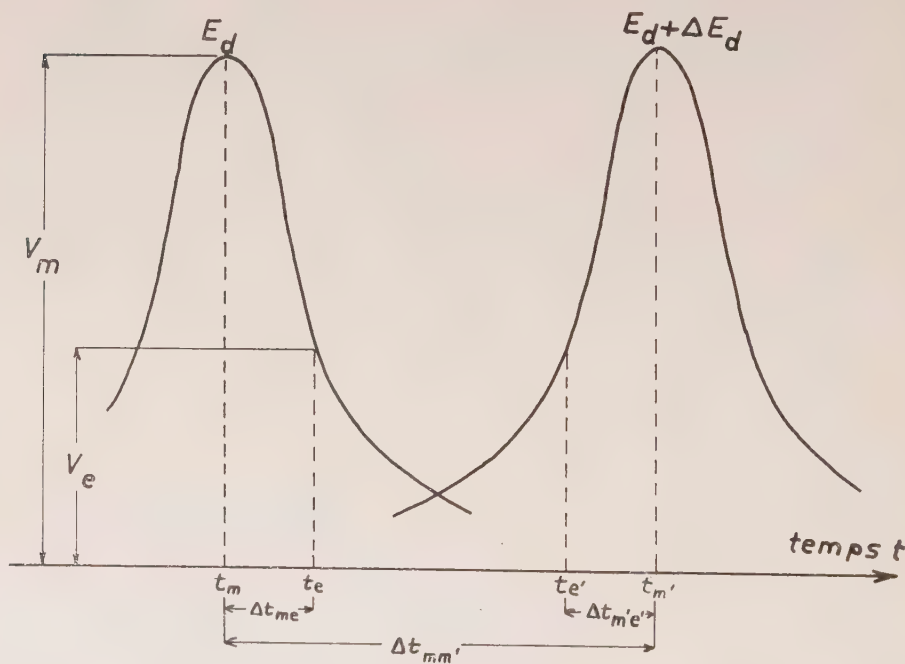


FIG. 15

On obtient :

$$\begin{aligned} & \log_e \left[10^{13} \frac{Rn_s}{E_d b} \right] + 1 - 2 \cos h^{-1} \sqrt{e} \\ & \frac{E_d}{\Delta E_d} \geq \frac{4 \cos h^{-1} \sqrt{e}}{4 \cos h^{-1} \sqrt{e}} \end{aligned} \quad (15)$$

Cette expression montre que pour augmenter la résolution, il faut diminuer la vitesse de montée en température b . Une telle diminution entraîne un étalement des pics de désorption, donc diminue la précision de la méthode. Il est donc nécessaire de réaliser un compromis et de déterminer la gamme de vitesse permettant d'obtenir une précision et une résolution convenable.

2.2. — APPAREILLAGE

Le schéma général et la vue d'ensemble sont donnés sur les figures 16 et 17.

L'appareillage comprend sept parties :

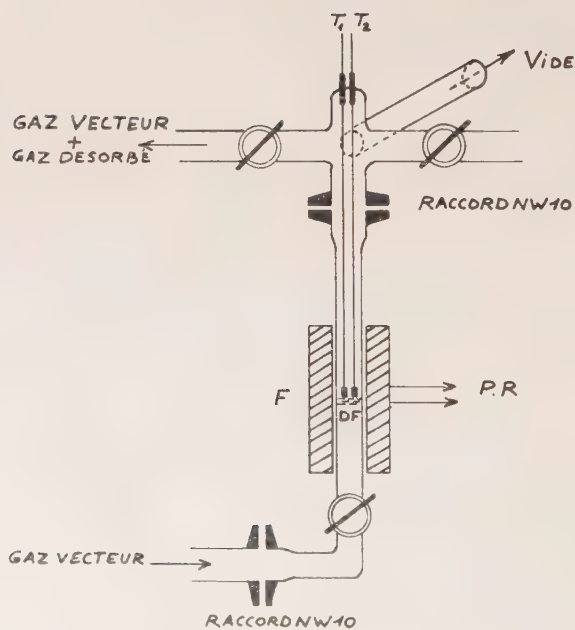
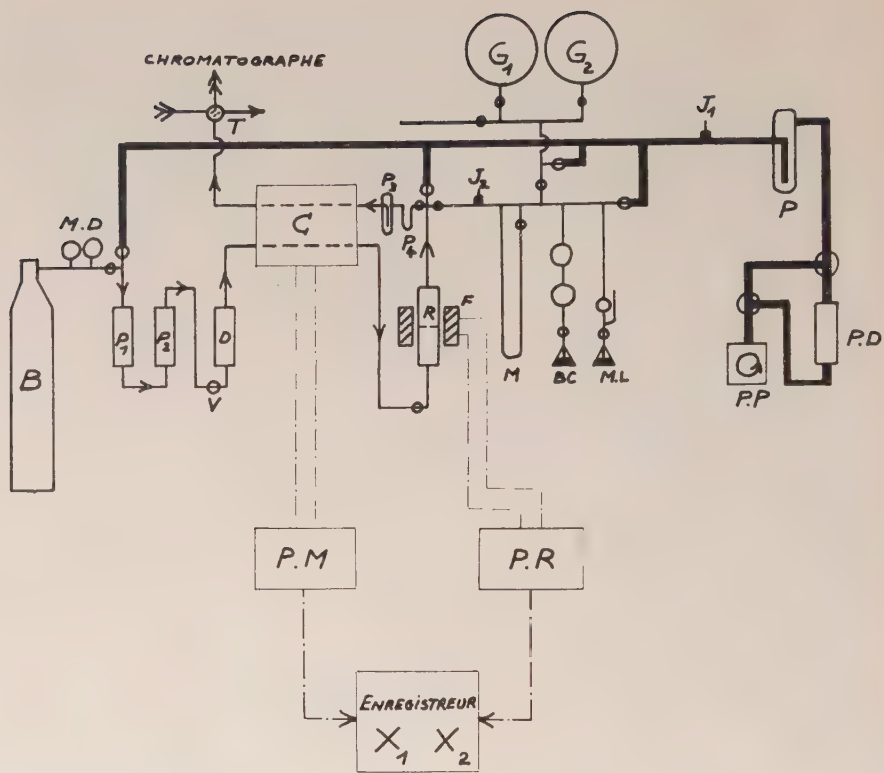
- l'introduction du gaz vecteur ;
- le réacteur ;
- la détection des gaz désorbés ;
- l'analyse des gaz désorbés ;
- le dispositif statique d'adsorption de gaz ;
- le dispositif de production de vide ;
- l'enregistrement simultané de la température et de la vitesse de désorption.

2.2.1. — Introduction du gaz vecteur.

Le gaz vecteur : Argon (Société Air Liquide) contenu dans la bouteille (B) est introduit dans l'appareillage au moyen d'un manomètre à double détente (M - D) (Air Liquide, type Parvabloc). Nous avons choisi ce détendeur car il permet de conserver la pureté du gaz vecteur ce qui n'est pas le cas avec les manomètres à membranes.

Le gaz détendu traverse deux pièges P1 et P2 remplis de tamis moléculaires 5 Å afin d'éliminer les dernières traces d'eau. Le débit du gaz vecteur, lu sur le débitmètre (D) Houdec, type rotamètre, est réglé avec précision au moyen de la vanne (V) (Edwards, type LB 1A).

L'ensemble détendeur-vanne permet de stabiliser efficacement le débit, et les fluctuations dans le domaine de travail (2 litres/heure) n'excèdent pas 1 %.



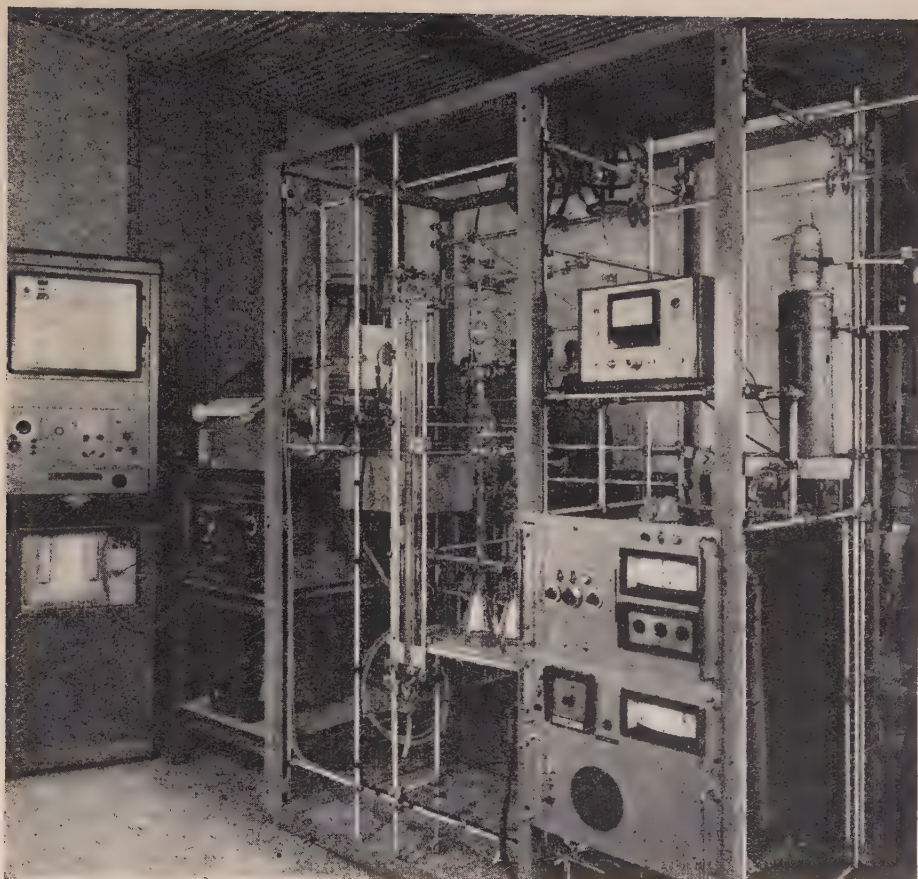


Figure 17.

2.2.2. — Le réacteur (figure 18).

Il est constitué d'un tube de quartz de 200 mm de longueur et de 8 mm de diamètre intérieur. Dans la partie centrale est soudé un disque fritté (D-F) en quartz (porosité 0-0) permettant de déposer le catalyseur.

Deux raccords étanches NW 10 Leybold facilitent le démontage du réacteur.

L'échantillon est chauffé à l'aide d'un petit four tubulaire (F) Vulcain (800 watts sous 80 volts, température maximum 800° C). Sa température est mesurée au moyen du thermocouple T_1 (Thermocoax chromel-alumel).

Un programmeur-régulateur de température P.R. (*) permet d'effectuer soit une montée linéaire de température (vitesse variable de 2°C à 100°C par minute), soit des paliers de température de durée variable.

La force électromotrice du couple T_2 (fig. 19) est comparée en permanence à la force électromotrice e_1 délivrée par le programmeur. e_1 est constante ou varie linéairement en fonction du temps. L'écart $\Delta e = e - e_1$, corrigé par le compensateur d'inertie à action proportionnelle intégrateur, et différentiel (P.I.D.), est amplifié et commande la rotation d'un moteur diphasé qui entraîne lui-même la rotation d'un autotransformateur variable alimentant le four.

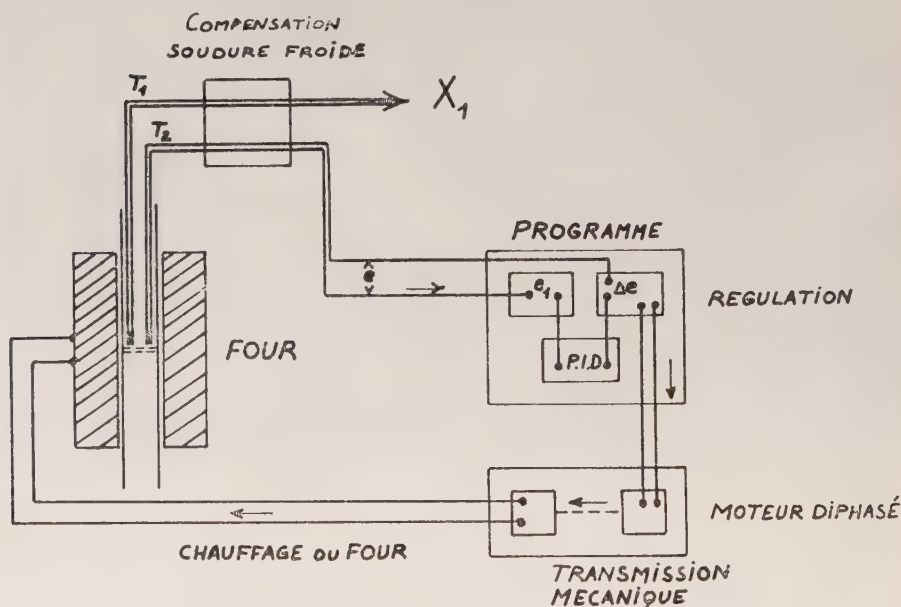


FIG.19

2.2.3. — Détection des gaz désorbés.

Les gaz désorbés sont détectés au moyen de la cellule de conductivité thermique (C) et du pont de mesure (P.M.) type Ugine, MT 62 (Société D.A.M. Lyon).

(*) Cet ensemble a été réalisé par les Etablissements P. BERTIN (Paris). Nous remercions M. P. BERTIN de l'aide efficace et amicale qu'il nous a apportée dans la résolution des problèmes de régulation de température.

Le piège P_3 (tamis moléculaire 5 Å) situé entre les deux branches de la cellule permet d'éliminer les dernières traces de solvant (eau ou alcool) contenues dans le catalyseur.

2.2.4. — Analyse des gaz désorbés.

Le mélange gaz porteur-gaz désorbé est analysé par chromatographie en phase gazeuse. L'injection est effectuée par la vanne à tiroir T.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES :

chromatographe Jobin et Yvon, Type Bretagne ;

gaz porteur : Argon, débit 1 litre/heure ;

colonne :

tamis moléculaire 5 Å,

longueur 2 mètres,

température 120° C.

2.2.5. — Dispositif statique d'adsorption de gaz.

Le gaz : hydrogène U (Société Air Liquide) est stocké dans les ballons de réserves G_1 et G_2 . La pression d'adsorption est mesurée suivant sa valeur avec le manomètre à mercure (M) ou la jauge de McLeod (M.L.). Une burette de compression (B.C.) permet d'effectuer les compressions désirées.

2.2.6. — Dispositif de production de vide.

Le groupe de pompage constitué d'une pompe à palette (P.P.) à deux étages (Beaudoin, type 7410), d'une pompe à diffusion de mercure (P.D.) et des accessoires classiques (by-pass, piège à azote liquide (P)), permet d'obtenir dans les différentes parties de l'appareillage une pression de 10^{-5} mm Hg.

2.2.7. — Enregistrement de la température et de la vitesse de désorption.

L'analyse du spectre de désorption nécessite de connaître avec précision, la température correspondant à la vitesse maximale de désorption. Pour cela, on effectue un enregistrement concomitant, en fonction du temps, de ces deux grandeurs, à l'aide d'un enre-

gistreur Sefram, type Phototype PH 2D 250 à deux voies X_1 et X_2 .

2.3. — PRECISION DE LA METHODE

Après avoir examiné les possibilités théoriques de la méthode de thermodésorption, nous allons évaluer la précision que l'appareillage précédemment décrit permet d'obtenir dans la détermination de l'énergie d'activation de désorption E_d et du nombre de sites par $\text{cm}^2 \text{ ns}$.

2.3.1. — Energie d'activation de désorption E_d .

Nous avons montré que la pente de la droite obtenue, en portant $(2 \log T_M - \log b)$ en fonction de $\frac{1}{T_M}$ était proportionnelle à E_d .

Pour évaluer la précision sur E_d , il faut :

— déterminer le rectangle d'erreur sur chaque point expérimental, donc calculer $\Delta \left(\frac{1}{T_M} \right)$ et $\Delta (2 \log T_M - \log b)$,

— déterminer ensuite l'erreur sur la pente de la droite passant par ces points.

Les causes principales d'erreurs sont :

— Erreurs systématiques :

- étalonnage de la voie température,
- définition de la température du catalyseur,
- temps de réponse de la cellule de conductibilité thermique,
- vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur.

— Erreurs accidentelles :

- appréciation du sommet du pic de désorption,
- appréciation des températures et des temps permettant de déterminer la vitesse de chauffage.

$\Delta \left(\frac{1}{T_M} \right)$ — Dans le cas le plus défavorable (grande vitesse de chauffage b), nous admettons que la température T_M est définie à $\pm 2,5^\circ \text{ K}$

$$\Delta T_M = \pm 2,5^\circ \text{ K}$$

Pour une température $T_M = 500^\circ \text{ K}$ $\left| \Delta \left(\frac{1}{T_M} \right) \right| \leq 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$

$$\Delta (2 \log T_M - \log b) =$$

$$\left| (2 \log T_M - \log b) \right| \leq 2 \left| \frac{\Delta T_M}{T_M} \right| + \left| \frac{\Delta b}{b} \right|$$

La vitesse de montée en température b est définie en mesurant la température à deux instants. En choisissant convenablement l'intervalle de temps, on apprécie la vitesse à 4 %.

En prenant $\Delta T_M = \pm 2,5^\circ \text{ K}$ et $T_M = 500^\circ \text{ K}$, on obtient

$$\left| (2 \log T_M - \log b) \right| \leq 5 \cdot 10^{-2}$$

Le rectangle d'erreur correspondant à chaque point expérimental étant défini, évaluons l'erreur sur la pente de la droite

$$(2 \log T_M - \log b) \text{ en fonction de } \frac{1}{T_M}.$$

La valeur moyenne de la pente est calculée par la méthode des moindres carrés. L'écart maximum ΔE_d est déterminé à partir des pentes extrêmes (fig. 20). L'évaluation de ces erreurs nous conduit à admettre pour l'énergie d'activation de désorption E_d , une précision de 10 %.

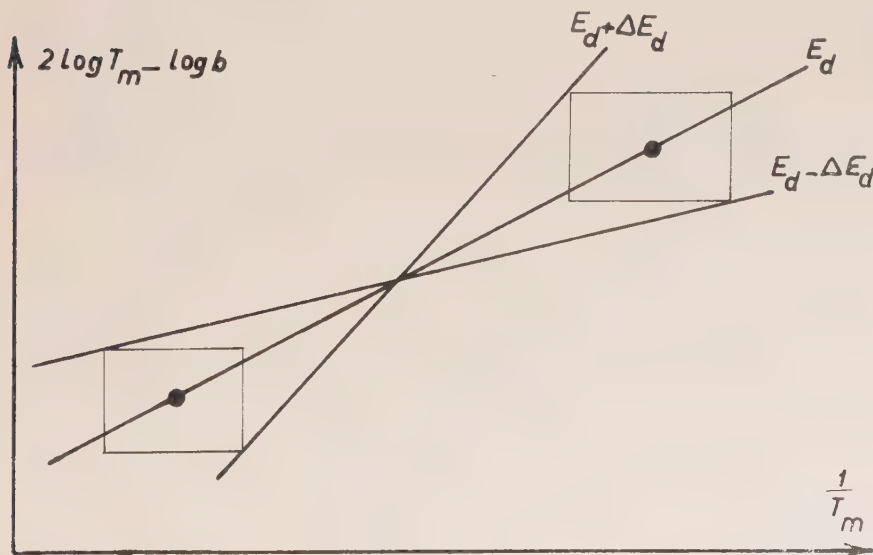


FIG. 20

2.3.2. — Nombre de sites par cm^2 ns.

A partir de la formule (12) donnant ns nous obtenons la limite supérieure de l'erreur.

$$\left| \frac{\Delta n_s}{n_s} \right| \leq \left| \frac{\Delta K}{K} \right| + \left| \frac{\Delta S}{S} \right| + \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta A}{A} \right|$$

L'étalonnage de la cellule de conductivité thermique se fait avec une bonne précision :

$$\left| \frac{\Delta K}{K} \right| \leq 10^{-2}$$

Les causes d'erreur sur la surface du pic sont :

- la dérive de la ligne de base pendant la montée en température,
- le recouvrement partiel des pics,
- l'étalement des pics.

Elles entraînent une erreur que nous évaluons à 10 %.

$$\left| \frac{\Delta S}{S} \right| \leq 10^{-1}$$

Le catalyseur est introduit humide dans le réacteur, une étude systématique de la méthode d'introduction et de la perte de poids lors du dégazage nous permet d'apprécier :

$$\left| \frac{\Delta m}{m} \right| \leq 10^{-1}$$

Nous prendrons comme erreur sur la surface spécifique, mesurée par la méthode B.E.T., la limite supérieure généralement admise :

$$\left| \frac{\Delta A}{A} \right| \leq 10^{-1}$$

L'erreur sur le nombre de sites sera donc prise égale à 30 %

Remarquons que dans le cas d'un catalyseur introduit sec après pesée, cette erreur serait abaissée à 20 %.

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. — THERMODESORPTION DE L'HYDROGENE FIXE PAR LE CATALYSEUR LORS DE SA PREPARATION

Les essais ont été effectués sur trois catalyseurs préparés selon la méthode décrite précédemment et conservés dans l'alcool éthylique absolu. Il importait cependant de vérifier que les résultats de thermodesorption obtenus étaient indépendants du milieu de conservation et par suite représentatifs de l'hydrogène fixé lors de la préparation. Pour cette raison, nous avons effectué un essai sur un catalyseur conservé dans l'eau (la durée de conservation n'a pas excédé huit jours).

Les caractéristiques des catalyseurs utilisés sont données dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Préparation N°	Surface spécifique (m ² /g)	Analyse (% B/Ni) (*)	Observations
1	25	8,7	conservé sous eau
2	24,5	8,3	» sous alcool
3	26	8,9	» » »
4	25	8,3	» » »

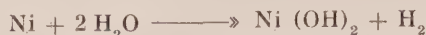
(*) Le pourcentage de bore par rapport au nickel est donné en poids.

3.1.1. — Dégazage du catalyseur - Elimination du solvant.

Le catalyseur est introduit humide dans le réacteur. Un étalonnage du dispositif d'introduction permet de connaître la masse de catalyseur sec déposé avec une précision de 10 %. Nous avons dans tous les essais opéré sur 50 mg de catalyseur.

Il est nécessaire d'éliminer le solvant (eau ou alcool) avant d'effectuer la thermodésorption, afin d'éviter la possibilité de réactions secondaires.

Dans le cas d'un catalyseur conservé dans l'eau, nous pouvons envisager la réaction de formation d'hydroxyde de nickel



La présence d'alcool peut conduire d'autre part à la formation de produits de déshydrogénation (aldéhyde) ou d'hydrogénation (méthane).

Les conditions d'élimination du solvant ont été déterminées de telle sorte que l'analyse chromatographique des gaz désorbés ne révèle que la présence d'hydrogène.

Les conditions sont les suivantes :

température : 20° C,

vide limite : 10^{-5} mm Hg,

durée : 15 heures.

3.1.2. — Nombre et nature des phases désorbées.

Les spectres de désorption présentent tous deux pics bien distincts (fig. 21), ce qui laisse supposer la présence de deux phases adsorbées. L'analyse chromatographique des gaz désorbés correspondant à chacun des pics n'a révélé que la présence d'hydrogène dans la phase désorbée.

3.1.3. — Ordre de la réaction de désorption.

Chacun des pics de désorption est symétrique par rapport à son maximum, ce qui indique que les réactions de désorption sont du second ordre.

Ceci est en bon accord avec la désorption d'hydrogène adsorbé sous forme atomique.



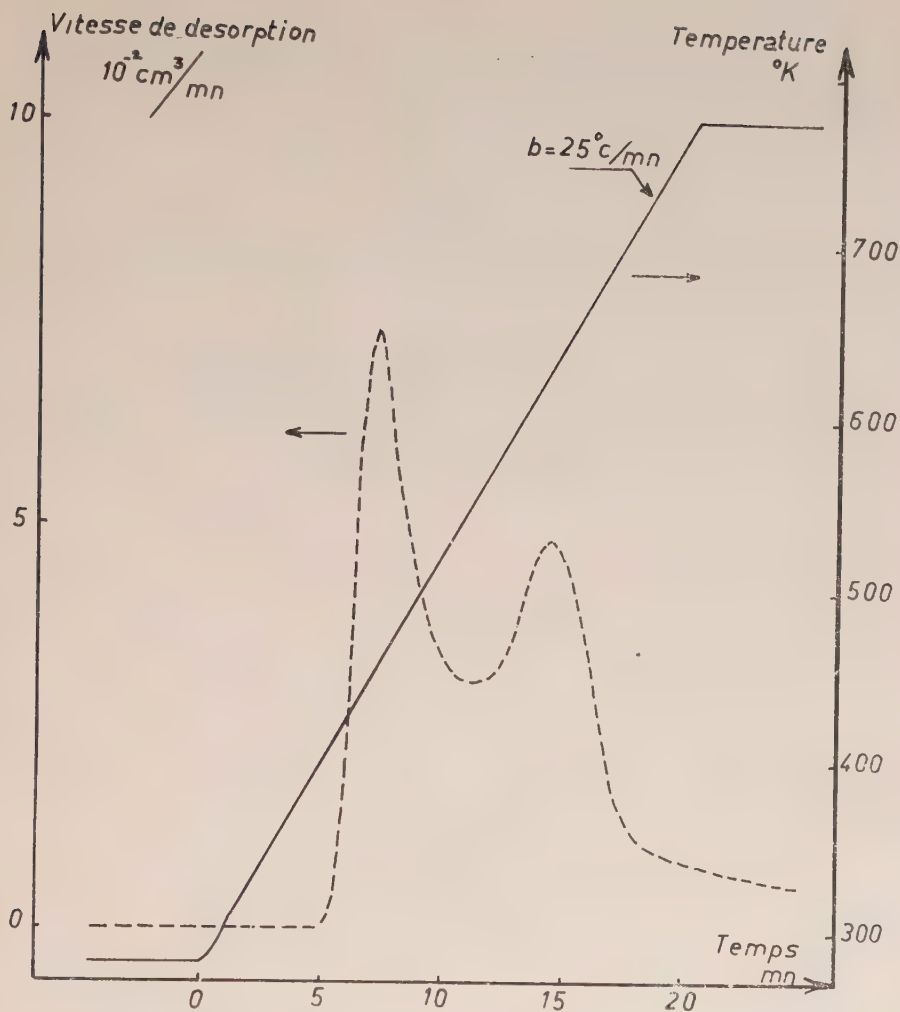


FIG. 21

3.1.4. — Energie d'activation de désorption E_0 .

Pour chaque préparation de catalyseur, nous avons fait varier la vitesse de chauffage, b , de 4°C à 40°C par minute. Nous verrons par la suite que ce domaine de vitesse nous permet d'obtenir une résolution convenable des deux pics.

L'éluion des gaz désorbés était assurée par un courant d'argon de 2 litres par heure.

Cette valeur du débit a été choisie de la façon suivante. Pour que les calculs d'énergie d'activation de désorption aient une signification, il faut que la vitesse de désorption expérimentale corresponde à la vitesse de désorption théorique donnée par la formule (1), c'est-à-dire que la vitesse de réadsorption de l'hydrogène soit négligeable.

Tant que cette vitesse de réadsorption n'est pas négligeable, la température T_M correspondant au sommet d'un pic de désorption dépendra du débit du gaz vecteur.

Sur la figure 22, nous avons porté la température T_M du sommet du 1^{er} pic en fonction du débit d'argon pour une vitesse constante de montée en température ($b = 10^\circ \text{ C/mn}$). Cette courbe montre que pour un débit de 2 litres/heure, on peut considérer la vitesse de réadsorption comme négligeable.

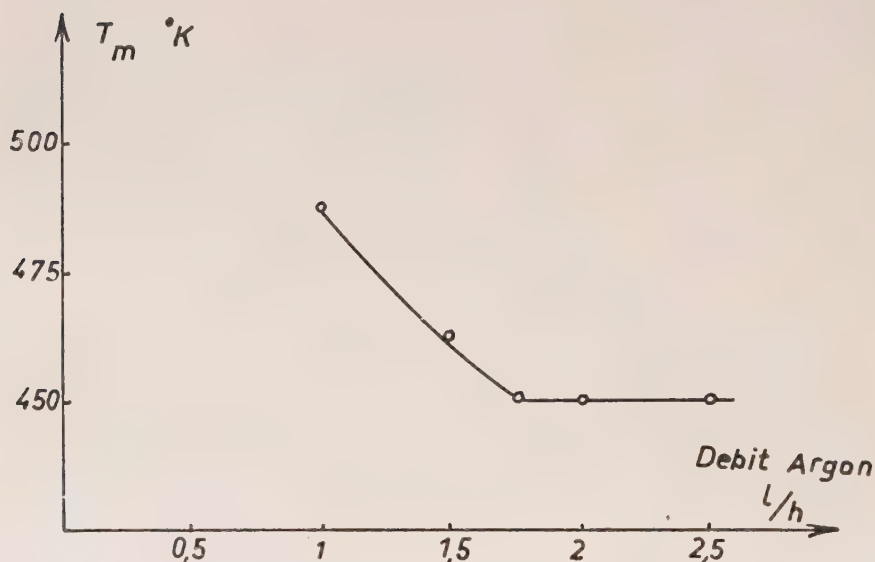


FIG. 22

Les énergies d'activation de désorption E_{d1} et E_{d2} correspondant aux deux phases désorbées sont obtenues par la méthode exposée précédemment. Le tracé de la droite ($2 \log T_M - \log b$) en fonction de $\frac{1}{T_M}$ est obtenu à partir d'au moins six points expérimentaux.

Le tableau IX et la figure 23 résument à titre d'exemple les résultats concernant la préparation n° 4.

TABLEAU IX

1^{er} PIC : $E_{d1} = 9,1 \text{ Kcal.mole}^{-1}$

Essai N°	b (° C/mn)	T _M (° K)	$\frac{10^3}{T_M}$	2 log T _M — log b
1	4,75	430	2,325	4,590
2	5,69	432	2,313	4,516
3	8,93	446	2,242	4,348
4	11,2	458	2,184	4,274
5	15,3	465	2,149	4,151
6	23,8	477	2,095	3,981

2^e PIC : $E_{d2} = 14,1 \text{ Kcal.mole}^{-1}$

Essai N°	b (° C/mn)	T _M (° K)	$\frac{10^3}{T_M}$	2 log T _M — log b
1	4,75	594	1,685	4,871
2	5,69	590	1,695	4,787
3	8,93	608	1,645	4,617
4	11,2	620	1,614	4,537
5	15,3	643	1,555	4,432
6	23,8	661	1,512	4,264

Le tableau X donne les valeurs des deux énergies d'activation correspondant aux quatre préparations.

TABLEAU X

Préparation N°	E_{d1} (Kcal.mole ⁻¹)	E_{d2} (Kcal.mole ⁻¹)
1	6,8 ± 0,6	13,3 ± 1,3
2	8,4 ± 0,8	17,4 ± 1,7
3	7,0 ± 0,7	16,4 ± 1,6
4	9,1 ± 0,9	14,1 ± 1,4

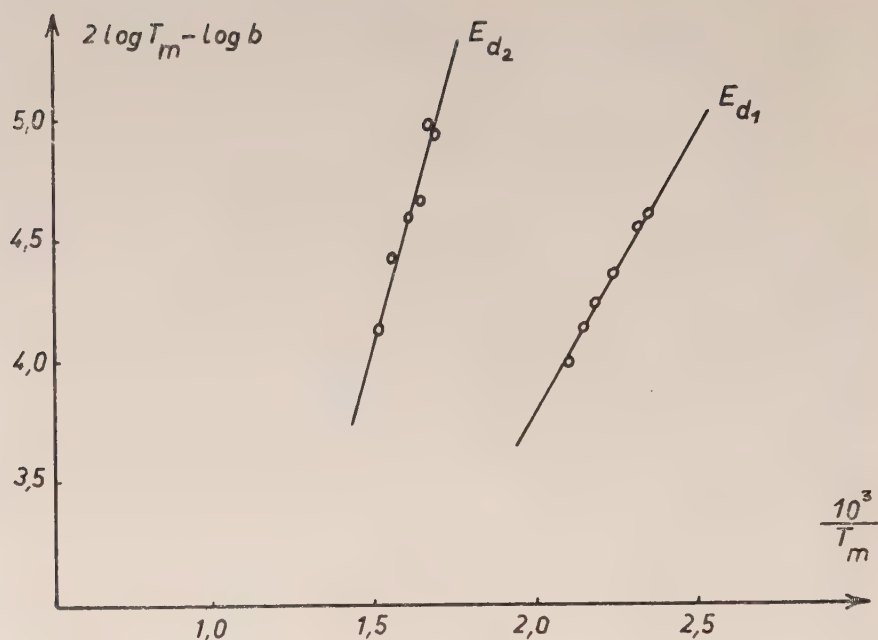


FIG. 23

Les valeurs moyennes de E_{d1} et E_{d2} calculées pour les préparations n° 2, 3 et 4 sont :

$$E_{d1} = 8,2 \pm 0,8 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

$$E_{d2} = 15,9 \pm 1,6 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

La dispersion expérimentale est donc comprise dans le domaine d'erreur théorique (10 %). Ceci montre qu'il y a bonne reproductibilité pour des catalyseurs préparés dans les mêmes conditions.

La comparaison de ces valeurs moyennes de l'énergie avec celles correspondant au catalyseur conservé sous eau semble montrer que la nature du liquide n'influe pas sur les résultats de thermodésorption.

Nous ferons trois remarques sur ces résultats :

1. — La résolution $\frac{E_d}{\Delta E_d}$ calculée suivant la formule (15) avec les valeurs expérimentales de E_d est d'environ 40 pour chacun des pics. Cette valeur montre que le choix du domaine de vitesse de montée en température b est bon.

2. — Le bon alignement des points dans le tracé de

$$(2 \log T_M - \log b) \text{ en fonction de } \frac{1}{T_M}$$

confirme que la vitesse de réadsorption de l'hydrogène est bien négligeable.

3. — Le bon accord entre les valeurs de E_d obtenues pour les catalyseurs conservés sous eau ou sous alcool montre que les conditions de dégazage sont satisfaisantes.

3.1.5. — Nombre de sites par cm^2 n_s .

Nous avons calculé n_s à l'aide de la formule (12). Les résultats concernant les quatre préparations sont donnés dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Préparation N°	n_{s1} ($10^{15}, \text{cm}^{-2}$)	n_{s2} ($10^{15}, \text{cm}^{-2}$)
1	0,5	0,9
2	1,1	—
3	0,8	1,1
4	0,7	0,8

Les valeurs moyennes de n_{s1} et n_{s2} calculées pour les préparations n° 2, 3 et 4, sont :

$$n_{s1} = (0,85 \pm 0,15) \cdot 10^{15} \text{ sites par cm}^2$$

$$n_{s2} = (0,95 \pm 0,15) \cdot 10^{15} \text{ sites par cm}^2$$

La dispersion expérimentale est tout à fait compatible avec la précision prévue théoriquement (30 %).

On remarque que si n_{s2} est identique pour des catalyseurs conservés sous eau ou sous alcool, la valeur de n_{s1} est plus faible dans le cas du catalyseur conservé dans l'eau. Il nous semble possible d'interpréter cela en tenant compte de la réactivité du catalyseur vis-à-vis de l'eau. En effet, lorsque l'on conserve un catalyseur dans l'eau, on constate assez rapidement l'apparition d'hydroxyde de nickel (examen radiocristallographique). On peut penser que lorsque l'hydroxyde commence à se former à la surface du catalyseur, il le fait préférentiellement sur les sites correspondant à l'hydrogène le plus faiblement lié. Cela entraînerait une diminution de n_{s1} pour le catalyseur conservé dans l'eau.

A partir des valeurs expérimentales de n_{s1} et n_{s2} , on peut calculer le nombre total de sites $n_s = n_{s1} + n_{s2}$. On obtient :

$$n_s = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{15} \text{ sites par cm}^2$$

3.1 6. — Conclusions.

Les résultats expérimentaux précédents sont en bon accord avec la théorie développée au chapitre précédent et concernant la désorption de l'hydrogène chimisorbé à l'état atomique. En effet :

1. — Les pics de désorption sont symétriques par rapport à leur maximum, ce qui caractérise une réaction de désorption du second ordre.

2. — Le nombre total de sites par cm^2 trouvé expérimentalement, $n_s = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{15}$ est en bon accord avec celui calculé pour un nickel pulvérulent dont les cristallites n'ont pas d'orientations privilégiées : $1,48 \cdot 10^{15}$.

3. — Les tracés linéaires obtenus en portant $(2 \log T_M - \log b)$ en fonction de $-\frac{1}{T_M}$ à partir des valeurs expérimentales de T_M et b montrent que l'équation (1) de la vitesse de désorption est applicable.

Cet accord entre la théorie et les résultats expérimentaux nous conduit à admettre que lors de sa préparation, le catalyseur chimisorbe de l'hydrogène.

Cet hydrogène chimisorbé se présente sous deux formes :

hydrogène faiblement lié : $E_{d1} = 8,2 \text{ Kcal.mole}^{-1}$

hydrogène fortement lié : $E_{d2} = 15,9 \text{ Kcal.mole}^{-1}$

Nous désignerons dans la suite de notre exposé ces deux formes par H_{d1} et H_{d2} et les sites correspondants par S_1 et S_2 .

La quantité totale d'hydrogène chimisorbé : $7,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ se répartit à peu près également suivant les deux formes :

hydrogène faiblement lié : $V_1 = 3,8 \text{ cm}^3/\text{g}$

hydrogène fortement lié : $V_2 = 4,0 \text{ cm}^3/\text{g}$

Nous verrons plus loin (§ 3.5) qu'il nous a été possible d'émettre une hypothèse sur la nature de ces deux types de sites.

A partir des données expérimentales, nous avons retracé les spectres de désorption à l'aide d'un ordinateur IBM 7094 et d'un

traceur de courbes IBM 1620 (voir annexe). Les spectres expérimentaux de désorption et ceux recalculés se recouvrent assez bien, confirmant d'une autre façon le bon accord entre les résultats expérimentaux et la théorie.

REMARQUES :

1. — La formule (10) permettant d'obtenir E_d à partir du tracé de $(2 \log T_M - \log b)$ en fonction de $\frac{1}{T_M}$, a été établie en supposant que E_d était constante et ne variait pas avec le taux de recouvrement. La bonne linéarité des graphiques semble confirmer cette hypothèse.

2. — Nous n'avons pas tenu compte dans notre théorie des phénomènes de diffusion en raison de la faible masse de catalyseur utilisée (50 mg) et de sa texture non poreuse. Les résultats obtenus justifient cette approximation.

3.2. — THERMODESORPTION SELECTIVE DE L'HYDROGENE FAIBLEMENT CHIMISORBE H_{d1} .

La différence entre les valeurs E_{d1} et E_{d2} de l'énergie d'activation laisse prévoir qu'il doit être possible de désorber sélectivement l'hydrogène H_{d1} .

Nous avons déterminé expérimentalement les conditions de traitement thermique du catalyseur permettant d'effectuer cette désorption sélective.

Ces conditions sont les suivantes :

- catalyseur séché dans les conditions exposées au § 3.1.,
- poids 50 mg,
- montée en température de 20° C à 200° C à 10° C/mn,
- palier de température à 200° C d'une durée d'une heure,
- arrêt du chauffage et refroidissement libre,
- débit d'argon de 2 litres/heure.

Si l'on effectue sur un catalyseur ainsi traité une thermodésorption, le spectre de désorption ne présente plus qu'un seul pic correspondant à l'hydrogène H_{d2} .

La courbe 1 de la figure 24 donne un exemple de la thermodésorption d'un échantillon qui, au préalable, a fait l'objet d'une désorption sélective de l'hydrogène faiblement chimisorbé. La

courbe 2, en pointillés, donne le spectre habituel de désorption d'un échantillon de catalyseur n'ayant pas subi cette désorption sélective.

L'examen radiocristallographique montre que le traitement thermique à 200° C ne modifie pas la structure du catalyseur. Les diagrammes Debye-Scherrer présentent 3 anneaux larges et diffus caractéristiques du catalyseur non traité.

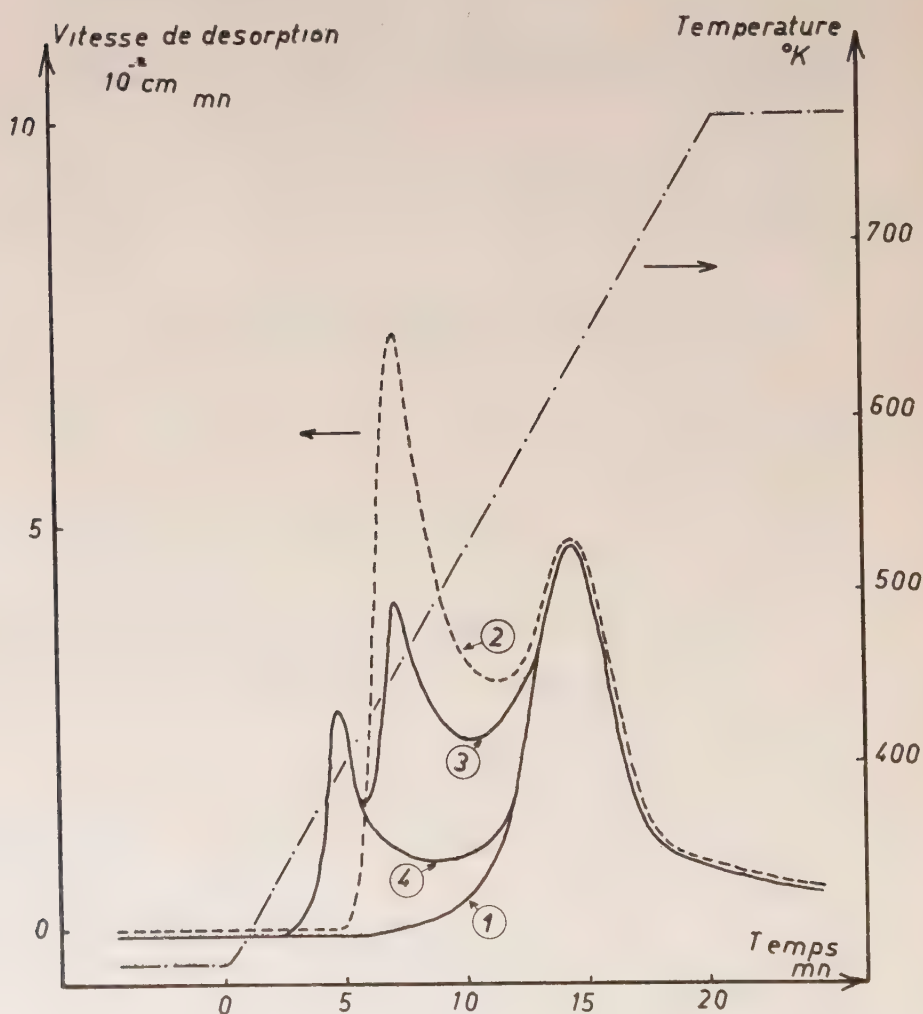


FIG. 24

REMARQUE :

Un calcul théorique à partir des valeurs expérimentales de E_d et n_s montre qu'à 200° C la vitesse de désorption de H_{d1} est 10^4 fois plus grande que celle de H_{d2} . Il y a donc lieu de penser que la désorption est sélective.

A partir de ce catalyseur traité à 200° C, et dont la structure ne s'est apparemment pas modifiée, nous allons maintenant étudier :

- la thermodésorption de H_{d2} ,
- la réadsorption de H_{d1} .

3.3. — THERMODESORPTION DE L'HYDROGENE FORTEMENT CHIMISORBE H_{d2}

Les essais ont été faits sur le catalyseur n° 4 traité dans les conditions décrites au paragraphe précédent.

Le spectre de désorption présente un pic unique symétrique par rapport à son maximum, ce qui indique une réaction d'ordre 2.

Dans le tableau XII, nous donnons les valeurs de E_d et de n_s trouvées et nous rappelons celles obtenues pour un catalyseur non traité.

TABLEAU XII

	Catalyseur traité à 200° C	Catalyseur non traité
E_{d2} (Kcal.mole ⁻¹)	$13,3 \pm 1,3$	$14,1 \pm 1,4$
n_{s2} (10^{15} .cm ⁻²)	$1,0 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,2$

Ces résultats nous conduisent à admettre, qu'aux erreurs expérimentales près, l'énergie d'activation de désorption E_{d2} de H_{d2} et le nombre de sites par cm² n_{s2} ne sont pas modifiés par le traitement à 200° C.

Le fait que n_{s2} ne varie pratiquement pas lors du traitement thermique confirme que la désorption de H_{d1} est bien sélective.

Si le traitement thermique ne modifie pas E_{d2} , cela montre que la présence d'hydrogène faiblement chimisorbé n'influe pas sur

la désorption de l'hydrogène fortement chimisorbé. Une interprétation possible de ce phénomène est que les interactions entre les 2 types d'hydrogène chimisorbé sont nulles ou faibles. Une telle hypothèse est en bon accord avec la remarque, faite précédemment, que E_{d_1} et E_{d_2} varient peu ou pas avec le taux de recouvrement Θ .

3.4. — READSORPTION DE L'HYDROGENE FAIBLEMENT CHIMISORBE H_{d_1}

Les essais effectués sur des catalyseurs conservés dans l'alcool étaient conduits de la façon suivante :

Le catalyseur introduit humide dans le réacteur était séché sous vide (10^{-5} mm Hg) à 20° C, pendant 15 heures (poids sec : 50 mg). Il était ensuite chauffé, sous courant d'argon (2 litres /heure) à 200° C, pendant 1 heure et refroidi à la température ambiante.

Le réacteur était isolé et l'argon évacué en maintenant le vide pendant 30 minutes. L'hydrogène était introduit à une pression P et le catalyseur restait en contact avec l'hydrogène pendant un temps variable t . L'hydrogène était ensuite évacué pendant 1 heure, sous vide secondaire et, après établissement du courant d'argon, l'essai de thermodésorption était effectué.

Les spectres de désorption obtenus dans ces conditions présentent trois pics distincts (courbe 3 — fig. 24) que nous numérotions 1', 1'' et 2. Si l'on compare un tel spectre de désorption à celui d'un catalyseur non traité possédant deux pics 1 et 2, on note la coïncidence entre les pics 2 d'une part et les pics 1' et 1 d'autre part.

Nous appellerons V_1 , et $V_{1''}$, les volumes d'hydrogène désorbés (par gramme de catalyseur) correspondant aux pics 1' et 1''.

Nous avons étudié les variations de V_1 , et $V_{1''}$, en fonction du temps t d'adsorption de l'hydrogène à 20° C. Le tableau XIII et la figure 25 (où nous avons porté en plus les valeurs de la somme $V_1 + V_{1''}$) rassemblent les résultats obtenus.

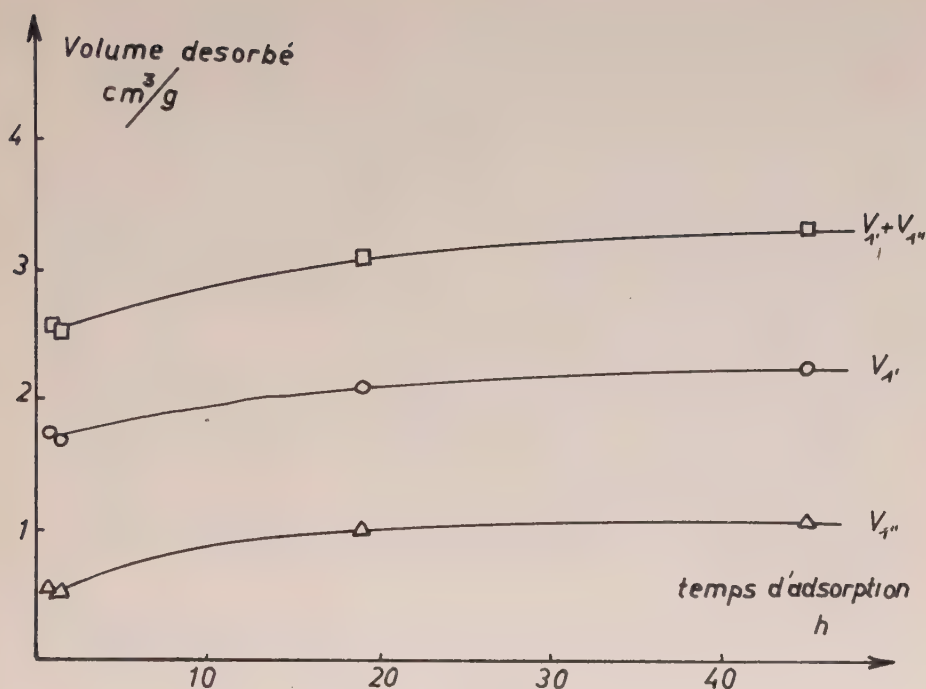


FIG. 25
TABLEAU XIII

Temps d'adsorption (h)	Pression H_2 (mm Hg)	$V_{1''}$ (cm³/g)	$V_{1'}$ (cm³/g)	$V_{1''} + V_{1'}$ (cm³/g)
1,0	114	0,40	1,80	2,20
1,30	426	0,48	2,24	2,72
1,30	406	0,40	1,78	2,18
1,30	353	0,48	2,56	3,04
19,0	179	1,00	2,08	3,08
45,0	313	1,08	2,20	3,28

De ces résultats nous déduisons les conséquences suivantes :

— Après un traitement thermique qui permet de désorber sélectivement l'hydrogène H_{d1} , le catalyseur réadsorbe de l'hydrogène sous deux formes : une forme identique à la forme H_{d1} (pic 1') et une forme vraisemblablement encore plus faiblement liée (pic 1'').

— L'adsorption de l'hydrogène sous ces 2 formes semble lente

puisque le palier des courbes $V_{1'}$ et $V_{1''}$, en fonction du temps n'est atteint que pour une durée d'adsorption de 20 heures environ.

— Le volume total d'hydrogène réadsorbé ($V_{1'} + V_{1''}$) par gramme de catalyseur correspondant au palier d'adsorption est sensiblement égal au volume V_1 d'hydrogène fixé par le catalyseur sous la forme H_{d1} lors de sa préparation.

Le dédoublement du pic 1 en deux pics 1' et 1'' et la coïncidence entre les pics 1 et 1' nous a conduit à penser que, dans les conditions du traitement thermique ($200^\circ \text{C} - 1 \text{ heure}$), la nature d'une partie des sites S_1 pourrait se modifier.

Dans le but de confirmer cette hypothèse, nous avons étudié la réadsorption et la thermodésorption de l'hydrogène sur des catalyseurs traités à 200°C pendant des durées variables supérieures à 1 heure.

Le déroulement des essais était identique à celui décrit au début de ce paragraphe. Le temps d'adsorption de l'hydrogène était de 20 heures.

Nous avons constaté que pour des durées de traitement de 2 heures et de 23 heures, le spectre de désorption ne présentait plus que 2 pics coïncidant avec les pics 1'' et 2' (courbe 4 - fig. 24).

Cela montre que pour une durée de traitement à 200°C , comprise entre une et deux heures, les sites S_1 se modifient complètement en des sites que nous appellerons $S_{1''}$.

Par ailleurs, l'examen radiocristallographique d'un catalyseur traité à 200°C n'a révélé aucune modification structurale. Le volume adsorbé $V_{1'}$ devient nul pour une durée minimale de traitement de deux heures. Le volume adsorbé $V_{1''}$, atteint à partir de 2 heures de traitement, une valeur de palier ($1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) sensiblement égale au $1/3$ du volume V_1 (tableau XIV - fig. 26).

TABLEAU XIV

Temps de traitement à 200°C — (h)	$V_{1'}$ (cm^3/g)	$V_{1''}$ (cm^3/g)	$V_{1'} + V_{1''}$ (cm^3/g)
1	1,8	0,4	2,2
1	2,2	0,5	2,7
2	0	0,8	0,8
2	0	0,8	0,8
23	0	1,2	1,2

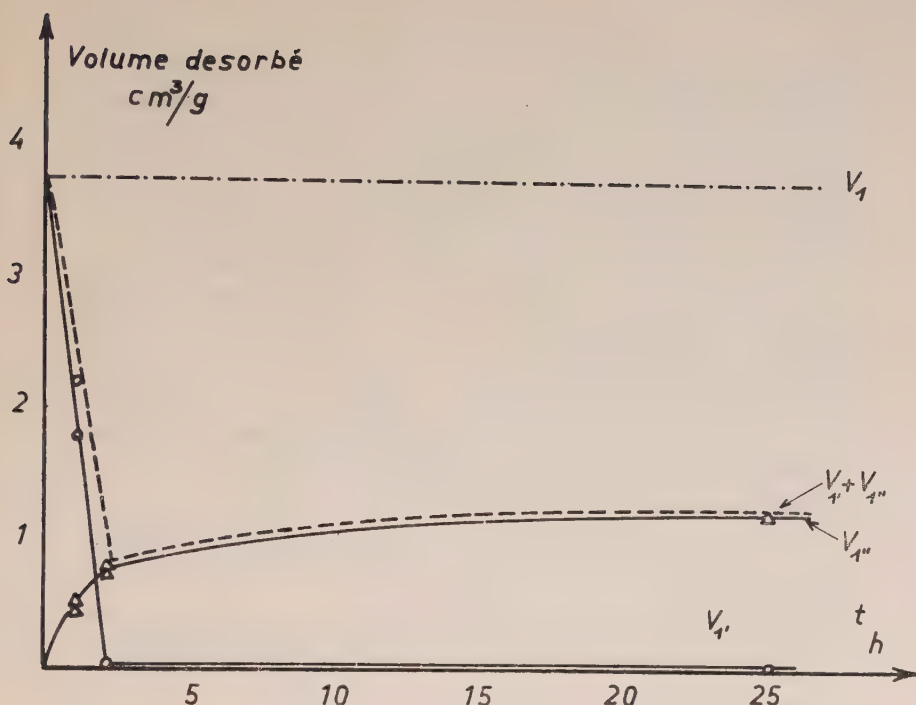


FIG. 26

A partir des pics de désorption 1'', nous avons pu calculer l'énergie d'activation de désorption $E_{d1''}$, de l'hydrogène chimisorbé sur les sites $S_{1''}$:

$$E_{d1''} = 3 \pm 0,3 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Le nombre de sites par cm^2 $n_{s1''}$, a été évalué :

$$n_{s1''} = 0,3 \cdot 10^{15}$$

Nous allons maintenant formuler une hypothèse sur la nature des deux types de sites S_1 et S_2 , hypothèse qui permette d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus.

3.5. — HYPOTHESE SUR LA NATURE DES DEUX TYPES DE SITES CORRESPONDANT RESPECTIVEMENT A L'HYDROGENE FAIBLEMENT ET FORTEMENT CHIMISORBE

L'évolution structurale du catalyseur en fonction de la température, caractérisée par l'apparition d'une phase borurée Ni_3B , nous avait conduit à penser que dans le catalyseur nickel-bore, les

atomes de bore étaient liés aux atomes de nickel. La similitude des spectres d'absorption K du catalyseur et du borure de nickel Ni_3B (30) a confirmé cette hypothèse en précisant de plus que les atomes de bore devaient être liés à des atomes de nickel du catalyseur suivant un même mode de liaison que dans le borure Ni_3B .

FRUCHART (29) adoptant les vues de KIESSLING (48) sur la nature de la liaison bore-métal dans les borures des métaux de transition, pense que dans le borure Ni_3B , il y a transfert d'électron du bore vers le réseau métallique.

A partir de ces considérations, nous pouvons imaginer qu'il existe à la surface du catalyseur deux types d'atomes de nickel :

- type 1 : des atomes de nickel liés à un atome de bore et entre eux ;
- type 2 : des atomes de nickel liés uniquement à d'autres atomes de nickel.

La possibilité d'un transfert d'électron du bore vers les atomes de métal conduit à admettre une modification du remplissage de la bande 3 d du nickel et par suite, de ses propriétés de chimisorption. Cela amène à considérer que les atomes de nickel du type 1 constituent les sites S_1 sur lesquels l'hydrogène est faiblement chimisorbé H_{d1} et que ceux du type 2 constituent les sites S_2 sur lesquels l'hydrogène est fortement chimisorbé H_{d2} .

Cette hypothèse est schématisée sur la figure 27.

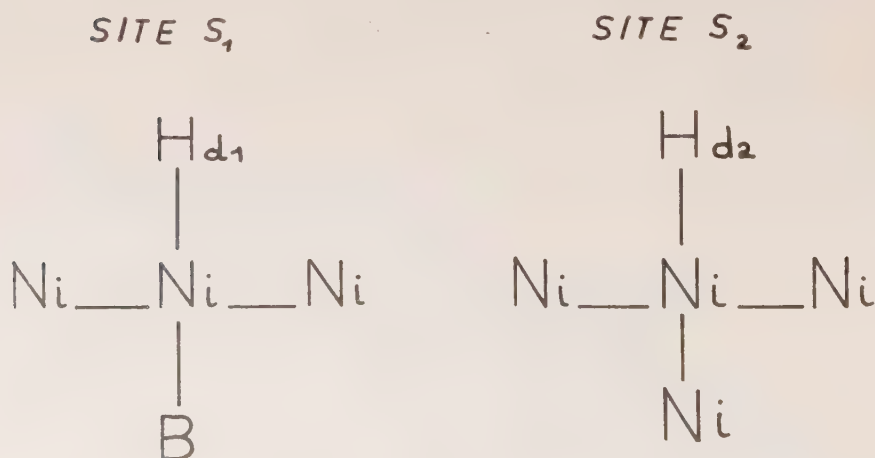


Figure 27.

Un tel modèle permet d'interpréter les résultats concernant la réadsorption d'hydrogène H_{d1} de la façon suivante : pour un atome de nickel du type 1, on peut considérer que le remplissage de la bande 3d est dû pour une partie, à l'atome d'hydrogène chimisorbé H_{d1} et pour l'autre partie à l'atome de bore lié. Lorsque l'hydrogène H_{d1} se désorbe, le transfert d'électron du bore vers le nickel pourrait devenir plus important et entraîner une modification des propriétés de chimisorption de l'atome de nickel du type 1. En particulier, l'énergie d'activation de désorption pourrait diminuer. Une telle modification du site S_1 conduirait au

site $S_{1''}$. Pour rendre compte du fait que $V_{1''} = \frac{V_1}{3}$ il faut logi-

quement envisager que trois sites S_1 donneraient un site $S_{1''}$. La présence d'un site $S_{1''}$ identique au site S_1 traduirait le fait que, si le temps de traitement n'est pas suffisant, la transformation de S_1 en $S_{1''}$ est partielle.

Les résultats de l'étude structurale du catalyseur (Partie I - § 2.2.4.) nous ont amenés à penser que l'évolution thermique $3 S_1 \longrightarrow S_{1''}$ pouvait conduire à la formation en surface d'un borure Ni_3B (fig. 28).

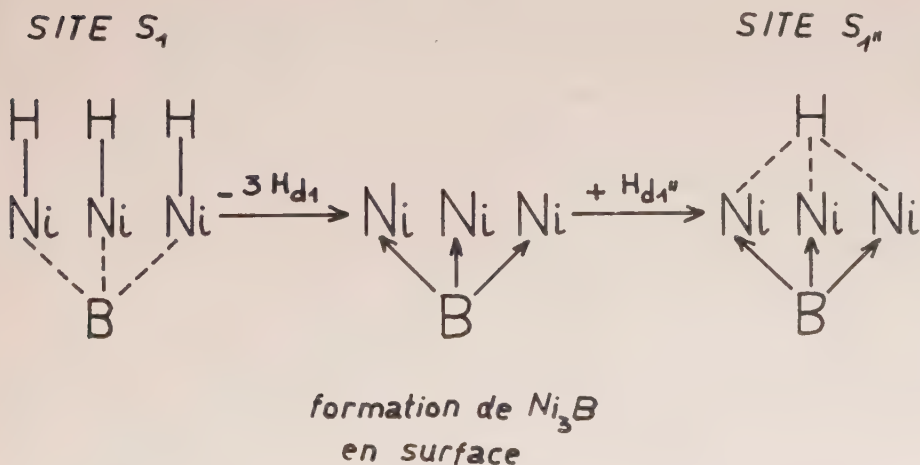


Figure 28.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons déterminé l'énergie d'activation de désorption de l'hydrogène relative au borure Ni_3B . Le borure utilisé a été préparé par chauffage sous vide d'un

mélange stœchiométrique de nickel et de bore (28). La surface spécifique de la poudre obtenue est de 0,27 m²/g.

Après dégazage de la poudre, l'hydrogène était chimisorbé (20° C — 16 heures — pression d'hydrogène 300 mm Hg). Après un nouveau dégazage, l'essai de thermodésorption était fait.

Les spectres de désorption présentent un pic symétrique et l'énergie d'activation de désorption calculée est :

$$E_{d_{Ni_3B}} = 3,2 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Sa valeur est en bon accord avec celle de l'énergie d'activation de désorption relatif au site S₁„ : E_{d₁„} = 3,0 Kcal.mole⁻¹. Cela justifie notre hypothèse sur la réorganisation structurale des sites S₁ et de ce fait, celle émise sur la nature des sites S₁.

Conclusions Générales

Le présent travail avait deux objectifs principaux :

1. — Définir avec précision les caractères texturaux et structuraux du catalyseur nickel-bore ainsi que l'évolution de ces caractères sous l'effet de traitement thermique.

2. — Déterminer le volume et la nature de l'hydrogène fixé sur ce catalyseur lors de sa préparation.

1. — **Caractères morphologiques du catalyseur Nickel - Bore.**

Notre étude a fait ressortir l'influence des conditions de préparation du catalyseur sur sa surface spécifique.

Des variations importantes de la surface spécifique sont observées lorsque le catalyseur est préparé à partir de différents sels de nickel (chlorure, sulfate, acétate).

Nous avons observé une très bonne reproductibilité des résultats pour un même mode de préparation. Nous avons examiné plus particulièrement la texture du catalyseur préparé, à partir de chlorure de nickel, suivant la méthode décrite dans la littérature (2).

Un tel catalyseur se présente sous forme de particules non poreuses ou d'amas de ces particules qui sont assimilables à des sphères d'un diamètre de 250 Å. Sa surface spécifique est de 25 m²/g.

Le chauffage du catalyseur entraîne une modification de sa texture. Dans les conditions opératoires de notre étude, la surface spécifique est stable jusqu'à 300° C environ. Entre 300° C et 400° C, les particules de catalyseur se frittent entraînant une diminution de la surface spécifique. Entre 400 et 500° C, la surface ne varie plus (12 m²/g).

L'examen radiocristallographique du catalyseur aux différentes étapes de son évolution texturale a mis en évidence une réorganisation structurale caractérisée par la formation successive de la phase cristallisée Ni₃B dès 220° C, puis de la phase nickel à partir de 300° C, c'est-à-dire au début du frittage.

L'étude du catalyseur complexe nickel-bore-chrome a révélé une augmentation considérable de la surface avec le pourcentage de chrome dans le catalyseur. Nous avons proposé un mécanisme rendant compte de ce phénomène. Le chrome, présent dans le catalyseur sous forme d'hydroxyde Cr(OH)₂, joue le rôle de promoteur textural.

2. — Volume et nature de l'hydrogène fixé par le catalyseur lors de sa préparation.

La mise en œuvre d'une nouvelle technique d'étude, la thermodesorption, nous a permis de répondre à la double question posée.

Au cours de sa préparation le catalyseur chimisorbe de l'hydrogène sous deux formes :

-- de l'hydrogène faiblement chimisorbé, l'énergie d'activation de désorption E_{d_1} étant de 8,2 Kcal.mole⁻¹ ;

— de l'hydrogène fortement chimisorbé, l'énergie d'activation de désorption E_{d_2} s'élevant à 15,9 Kcal.mole⁻¹.

Le volume total d'hydrogène chimisorbé (7,8 cm³/g) se répartit à peu près également suivant les deux formes :

— hydrogène faiblement chimisorbé : 3,8 cm³/g,

— hydrogène fortement chimisorbé : 4,0 cm³/g.

La cohérence de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus nous permet d'émettre une hypothèse sur la nature des deux types de sites de chimisorption.

TYPE 1. — Atome de nickel lié à un atome de bore et à d'autres atomes de nickel.

TYPE. 2. — Atome de nickel lié uniquement à d'autres atomes de nickel.

Une hypothèse, en accord avec la théorie de KIESSLING (47), sur la nature de la liaison bore-nickel dans le site du type 1 nous a amenés à rendre ces sites responsables de la chimisorption faible et les sites du type 2 responsables de la chimisorption forte.

Il est possible de désorber sélectivement par chauffage l'hydrogène faiblement chimisorbé sans modifier la nature de l'hydrogène fortement chimisorbé. Cette désorption est accompagnée d'une réorganisation structurale partielle ou totale du site du type 1. Le site ainsi modifié aurait la structure du borure de nickel Ni_3B .

Bibliographie

1. SCHLESINGER H.I. et BROWN H.C. — *U.S.* 2461, 661, Feb. 15, 1949.
2. PAUL R., BUISSON P. et JOSEPH N. — *C.R. Acad. Sci.*, 1951, 232, 6279.
3. SCHLESINGER H.I. — *Final report*, W. 3434, S.C. 174, D.P.B. P.B. 6331.
4. LENFANT P., LEGRAS C. et KERVILLA B. — *C.R. Acad. Sci.*, 1965, 260, 1636.
5. PAUL R., BUISSON P. et JOSEPH N. — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44, 1006.
6. ADASKIN E.M. et LEBEDEV B.L. — *Khim Nauka i Prom*, 1957, 2, 801.
7. ADASKIN E.M. et LEBEDEV B.L. — *U.S.S.R.*, 127-242, Mar 25, 1960.
8. ADLER E. et MARTON J. — *Acta Chem. Scand.*, 1961, 15, 357.
9. KURITA H. et TSUTSUMI O. — *Nippon Kagaku Zasshi*, 1961, 82, 1461.
10. TVEDORSKY I.P. et TUPITZIYN I.F. — *Akad Nauk S.S.S.R.*, 1956, 9, 84.
11. BROWN C.A. et BROWN H.C. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, 1003.
12. BROWN C.A. et BROWN H.C. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, 1005.
13. SCHLESINGER H.I. et coll. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, 215.
14. BROWN H.C. et BROWN C.A. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, 84, 1493.
15. JASINSKI R.J. — *Fuel Cells Progress*, 1963, 2, 2.
16. JASINSKI R.J. — *Electrochem. Soc. Fall Meeting*, oct. 1964. — *Extended Abstracts of Battery Div.*, Vol. 9, p. 99.
17. KONDRACHEV D. et GLADKOVA V.F. — *Trudy Gosudarst Inst. Priklad Khim*, 1960, 46, 268.
18. PRETTRE M. — *J. Chim. Phys.*, 1954, 51, 409.
19. CAPELLE R. — *Anal. Chim. Acta*, 1961, 25, 59.

20. CHARLOT G. — *Les méthodes de la Chimie Analytique* (Masson et Cie, Paris, 1961), p. 702.
21. BRUNAUER S., EMMETT P.H. et TELLER E. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
22. Voir par exemple JOY A.S. — *Vacuum*, 1953, 3, 254.
23. TEICHNER S. — *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1950.
24. PONSOLLE L. — *Thèse de Doctorat*, Lille, 1962.
25. PIERCE C. — *J. Phys. Chem.*, 1953, 57, 149.
26. HALSEY C.D. — *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 931.
27. LENFANT P., GOUÉ B. — (Sous presse).
28. BRUNAUER S. — *The adsorption of gases and vapors* (Oxford University Press London, 1953).
29. FRUCHART R. — *Ann. Chim.*, 1959, 4, 1247.
30. LEGRAS C. — *Th. Dipl. Ing. C.N.A.M.*, Paris, 1964.
31. HOFER J.E., SHULTZ J.F., PANSON R.D. et ANDERSON R.B. — *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 1783.
32. THONNART P., LENFANT P., LEGRAS C. — *C.R. Acad. Sci.*, 1964, 258, 5207.
33. TCHORELOFF C. — Communication personnelle.
34. EHRLICH G. — *J. Phys. Chem.*, 1956, 60, 1388.
35. HICKMOTT T.W., EHRLICH G. — *J. Chem. Phys.*, 1956, 24, 1263.
36. SCHLIER R.E. — *J. Appl. Phys.*, 1958, 29, 1162.
37. HICKMOTT T.W., EHRLICH G. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, 5, 47.
38. EHRLICH G. — *J. Appl. Phys.*, 1961, 32, 4.
39. EHRLICH G. — *J. Chem. Phys.*, 1961, 34, 29.
40. REDHEAD P.A. — *Trans. Faraday Soc.*, 1961, 57, 641.
41. EHRLICH G. — *Advances in Catalysis*, 1963, 14, 271.
42. AMENOMIYA Y. et CVETANOVIC R.J. — *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 144.
43. AMENOMIYA Y. et CVETANOVIC R.J. — *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 2705.
44. AMENOMIYA Y. et CVETANOVIC R.J. — *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 2046.
45. REDHEAD P.A. — *Vacuum*, 1962, 12, 202.
46. CARTER G. — *Vacuum*, 1962, 12, 245.
47. PHILIBERT C. — *Mémoire de fin d'études*. Ecole Supérieure du Laboratoire, Paris, 1964.
48. KIESSLING R. — *Acta Chem. Scand.*, 1950, 4, 209.

Annexe

A partir de l'équation (1)

$$v_D = -V_M \frac{d\Theta}{dt} = K_o \Theta^2 \exp \left[-\frac{E_d}{RT} \right] \quad (1)$$

pour une variation linéaire de température T en fonction du temps t

$$\frac{dT}{dt} = b \quad (2)$$

on peut calculer l'équation du spectre de désorption $v_D = f(T)$.

En effet (1) peut s'écrire :

$$-\frac{d\Theta}{\Theta^2} = \frac{K_o}{b V_M} \exp \left[-\frac{E_d}{RT} \right] dT \quad (3)$$

En supposant que E_d est constante et indépendante de Θ , on peut intégrer l'équation différentielle (3) On obtient :

$$v_D = A \frac{\exp \left[-\frac{E_d}{RT} \right]}{1 + B \int_{T_o}^T \exp \left[-\frac{E_d}{RT} \right] dT} \quad (4)$$

avec $A = K_o$

$$B = \frac{1}{b} \cdot \frac{K_o E_d}{V_M R}$$

Ces constantes A et B peuvent être calculées à partir des données expérimentales.

En effet :

— E_d et K_o sont déterminées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite ($2 \log T_M - \log b$) en

fonction de $\frac{1}{T_M}$,

— V_M est calculé à partir de la surface du pic de désorption,

— b (vitesse de chauffage) est déterminée à partir du tracé de $T = f(t)$.

L'équation (4) a été programmée. L'exploitation du programme sur ordinateur IBM 7094 permet d'obtenir, à partir des données expérimentales de A et B, le spectre de désorption. Ce spectre est obtenu point par point (tous les degrés par exemple) entre deux températures désirées.

Les données numériques obtenues sur IBM 7094 peuvent être réinjectées sur un traceur de courbes IBM 1620. De cette façon, on obtient graphiquement les spectres de désorption que l'on peut comparer aux spectres de désorption expérimentaux.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

« Borures des éléments de transition »

Vu :

Les Membres du Jury :

MM. M. PRETTRE, C. EYRAUD, B. IMELIK

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 27 avril 1965

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

Tables des matières

AVANT-PROPOS	7
INTRODUCTION	9
Préparation et analyse du catalyseur nickel-bore	12

PREMIERE PARTIE.

Etude de quelques propriétés texturales et structurales.

Chapitre I. — Techniques expérimentales	14
1.1. Adsorption d'azote à la température de l'azote liquide	14
1.2. Microscopie électronique	17
1.3. Rayons X	18
Chapitre II. — Résultats expérimentaux	19
2.1. Etude de la texture en fonction des conditions de préparation	19
2.2. Evolution de la texture et de la structure en fonc- tion de traitements thermiques	24

DEUXIEME PARTIE.

Etude de l'hydrogène fixé par le catalyseur.

Méthode de thermodésorption.

Chapitre I. — Etude des méthodes de dosage de l'hydrogène fixé par le catalyseur	40
Chapitre II. — La méthode de thermodésorption	43
2.1. Théorie	43
2.2. Appareillage	51
2.3. Précision de la méthode	56

Chapitre III. — Résultats expérimentaux	59
3.1. Thermodésorption de l'hydrogène fixé par le catalyseur lors de sa préparation	59
3.2. Thermodésorption sélective de l'hydrogène faiblement chimisorbé H_{α_1}	67
3.3. Thermodésorption de l'hydrogène fortement chimisorbé H_{α_2}	69
3.4. Réadsorption de l'hydrogène faiblement chimisorbé H_{α_1}	70
3.5. Hypothèse sur la nature des deux sites correspondant respectivement à l'hydrogène faiblement et fortement chimisorbé	73
CONCLUSIONS GENERALES	77
BIBLIOGRAPHIE	81
ANNEXE	85

IMPRIMERIE SIBILAT
LYON 6^e

DÉPOT LÉGAL :
- 2^e TRIMESTRE 1965 -
